

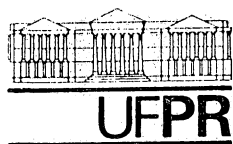
FRANCISCO CARLOS SERBENA

CARACTERIZAÇÃO DE Si IMPLANTADO COM  
ALTAS DOSES DE OXIGÊNIO ATRAVÉS DE  
MICROSCOPIA ÓTICA DE INTERFERÊNCIA E  
ATAQUE QUÍMICO.

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-  
Graduação em Física da Universidade  
Federal do Paraná, como requisito à obten-  
ção do grau de Mestre em Ciências.

CURITIBA

1991



Ministério da Educação  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

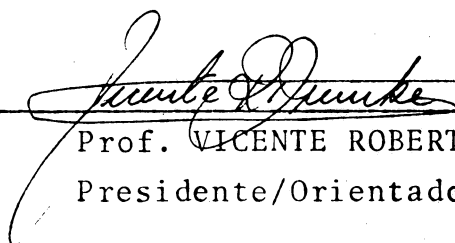
ATA DA DEFESA DE TESE DE MESTRADO DO SR. FRANCISCO CARLOS SERBENA

TÍTULO DA TESE: "Caracterização de Si Implantado com Altas Doses de Oxigênio, através de Microscopia Óptica de Interferência e Ataque Químico"

Em sessão pública de defesa de tese, iniciada às quatorze horas, nesta data, após um seminário sobre o assunto da tese e arguição pela banca, esta decidiu atribuir Conceito A.


Curitiba, 26 de agosto de 1991.

Banca Examinadora:



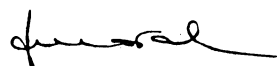
---

Prof. VICENTE ROBERTO DUMKE  
Presidente/Orientador - UFPR



---

Profa. ALAIDE MAMMANA  
Centro Tecnológico de Informática  
Campinas - SP



---

Prof. LIVIO AMARAL  
Instituto de Física - UFRGS

## ABSTRACT

The high dose  $O^+$  implantation in Si monocrystals changes the mechanical, chemical and optical properties of the bulk. Using optical interference microscopy and chemical etching, a characteristic dissolution pattern is observed in the implanted region boundary. This microstructure is related with conditions such as ion implantation mask, oxygen diffusion, defects and  $SiO_2$  precipitates and stress field. The modifications in surface topography and defects production by high temperature annealing are described too.

## RESUMO

A implantação de íons de  $O^+$  em Si produz modificações em suas propriedades mecânicas, químicas e óticas. Usando técnicas de microscopia ótica de interferência e de ataque químico, observa-se um padrão de dissolução característico na fronteira da região implantada, revelando a existência de uma microestrutura nesta região. Esta está relacionada a efeitos de mascaramento, difusão do oxigênio, surgimento de defeitos e precipitados de  $SiO_2$  e a existência de tensões . As modificações na topografia de superfície assim como a criação de defeitos após tratamentos térmicos em alta temperatura também foram estudadas.

## ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS .....	i
INTRODUÇÃO .....	1
CAPÍTULO I. IMPLANTAÇÃO DE OXIGÊNIO EM ALTAS DOSES EM Si .....	2
1.1. A Implantação Iônica .....	2
1.2. Síntese por Feixe de Íons em Si .....	3
1.3. O Processo de Implantação Iônica .....	4
1.4. Tecnologia Simox .....	5
1.5. Microestrutura após a Implantação .....	5
1.6. Relação entre Microestrutura e Condições de Implantação .....	7
1.7. Microestrutura após Tratamento Térmico .....	11
1.7.1. A dissolução dos precipitados .....	11
1.7.2. Evolução das discordâncias durante o tratamento térmico .....	12
CAPÍTULO II. TEORIAS DE ATAQUE QUÍMICO .....	14
2.1. O Processo de Dissolução .....	14
2.2. Teoria de Cabrera .....	15
2.3. Teoria Topográfica .....	17
2.4. Teoria da Difusão .....	18
2.5. Teorias Topoquímicas de Dissolução .....	19
CAPÍTULO III. INTERFERÊNCIA EM FILMES FINOS .....	20
CAPÍTULO IV. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	24
4.1. Amostras .....	24
4.2. Técnicas Utilizadas .....	24
4.2.1. Microscopia Ótica de Interferência .....	24
4.2.1.1. Descrição do equipamento utilizado .....	24
4.2.1.2. O processo de medição .....	25
4.2.2. Ataque Químico .....	26
4.2.2.1. Soluções utilizadas .....	26
4.2.2.2. Procedimento utilizado .....	27

4.2.2.3. Medidas da taxa de ataque da solução de ataque químico .....	28
CAPÍTULO V. RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....	29
5.1. Observações por Microscopia Ótica .....	29
5.1.1. Amostras implantadas .....	29
5.1.2. Observações por microscopia ótica de interferência .....	29
5.2. Ataque Químico .....	32
5.2.1. Amostras "as-implanted" atacadas quimicamente .....	32
5.2.2. Amostras tratadas termicamente e submetidas a ataque químico .....	34
5.3. Experiências Complementares .....	36
5.3.1. Identificação das figuras de ataque .....	36
5.3.2. Ataque químico em solução de KOH .....	39
5.3.3. Tratamento térmico .....	40
5.3.4. Medida da taxa de ataque químico .....	42
CAPÍTULO VI. DISCUSSÃO .....	44
6.1. Observações por MOR .....	44
6.2. Observações por MOI .....	45
6.2.1. Inchamento da região implantada .....	45
6.3. Amostras Atacadas Quimicamente .....	47
6.3.1. Padrões de Cores .....	47
6.3.2. A fronteira da região implantada .....	48
6.3.2.1. Mascaramento .....	48
6.3.2.2. Difusão .....	49
6.3.2.3. Defeitos e precipitados de $SiO_2$ .....	51
6.3.2.4. Tensões .....	52
CAPÍTULO VII. CONCLUSÃO .....	60
CAPÍTULO VIII. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	61
APÊNDICE A. TENSÕES/DEFORMAÇÕES EM FRONTEIRAS IMPLANTADAS .....	62
A.1. Modelo Baseado em Densidade de Defeitos Pontuais .....	62
A.2. Distribuição das Deformações ao longo de Fronteiras Implantadas em Amostras SIMOX .....	63

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	65
----------------------------------	----

## LISTA DE FIGURAS

1 - Cascatas de defeitos produzida pelos íons incidentes .....	2
2 - Perfil de distribuição gaussiano dos íons implantados no interior do cristal .....	3
3 - Evolução da camada de $SiO_2$ em função da dose de implantação [12] .....	6
4 - Diagrama da dependência da microestrutura de uma amostra SIMOX ( $1.8 \cdot 10^{18} O^+/cm^2$ - $200 keV$ ) em função da temperatura de implantação [15] .....	7
5 - Posições favoráveis para a remoção dos átomos da superfície de um cristal .....	14
6 - Variação da energia livre $\Delta G_D$ em função de $r$ .....	16
7 - Série de degraus de altura $h$ e espaçados de uma distância $y_0$ na superfície .....	17
8 - Diferentes estágios do perfil de dissolução ao redor de uma discordância [41] .....	18
9 - Múltiplas reflexões de uma luz monocromática incidindo sobre uma cunha .....	20
10 - Variação de $I_R/I$ em função de $R$ e $\delta$ .....	23
11 - O microscópio ótico de reflexão adaptado à microscopia ótica de interferência ...	25
12 - Padrão de interferência na fronteira da região implantada .....	26
13 - Procedimento utilizado para o ataque químico .....	28
14 - Microscopia ótica de reflexão (a) de uma amostra "as-implanted" $1.8 \cdot 10^{18} O^+/cm^2$ - $200 keV$ , (b) de uma amostra de mesma dose e energia, mas tratada termicamente à $1300^\circ C$ por 5 h e (c) de sua fronteira na região implantada. ....	30
15 - Variação do degrau ao longo da fronteira implantada de uma amostra "as-implanted" de dose $1.8 \cdot 10^{18} O^+/cm^2$ - $200 keV$ . ....	31
16 - Variação do degrau ao longo da fronteira de uma amostra de dose $1.8 \cdot 10^{18} O^+/cm^2$ - $200 keV$ tratada termicamente à $1300^\circ C$ por 5 h. ....	32
17 - MOI de uma amostra "as-implanted" de dose $1.8 \cdot 10^{18} O^+/cm^2$ - $200 keV$ submetida à 0 s (a) e à 15 s (b) de ataque químico segundo Secco D'Aragona ( $\lambda = 0.5893 \mu m$ ). ..	33



18 - Evolução do perfil de uma amostra "as-implanted" de dose $1.8 \cdot 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ - 200 keV submetida ao ataque químico em solução segundo Secco D'Aragona .....	34
19 - MOR de uma amostra de dose $1.8 \cdot 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ - 200 keV, tratada termicamente à $1300^\circ\text{C}$ por 5 h e submetida à solução de ataque químico segundo Secco D'Aragona. Região (a) - 0 s; Região (b) - 15 s; Região (c) - 30 s; Região (d) - 60 s; Região (e) - 135 s. 35	35
20 -Evolução do perfil de dissolução de uma amostra de dose $1.8 \cdot 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ - 200 keV e tratada termicamente à $1300^\circ\text{C}$ por 5 h e atacada quimicamente pela solução segundo Secco D'Aragona. ....	37
21 - Montagem experimental usada para a indentação [52] .....	38
22 - Amostra de Si(100) indentada e atacada 7 minutos pela solução segundo Secco D'Aragona. ....	39
23 - (a) MOR de uma amostra com dose de $1.8 \cdot 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ - 200 keV e tratada termicamente à $1300^\circ\text{C}$ por 5 h, submetida ao ataque químico da solução de KOH e (b) MOI da mesma amostra ( $\lambda = 0.5893 \text{ \AA}$ ). ....	40
24 - (a) MOR de uma amostra $3.3 \cdot 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ - 200 keV "as-implanted" e posteriormente tratada termicamente à $1300^\circ\text{C}$ por 20 h em vácuo e atacadas quimicamente 30 s pela solução segundo Secco. (b) MOI da mesma amostra ( $\lambda = 0.5461 \text{ \AA}$ ). ....	41
25 - Variação da taxa de ataque das soluções segundo Secco D'Aragona em função do tempo de vida da solução . Solução (a) com HF (48 - 51 %) da marca Reagen; solução (b) com HF (50 %) da marca Reaclif; solução (c) com HF (40 %) da marca Reaclif. ....	42
26 - Variação da camada superior de Si na região de fronteira .....	45
27 - Amostra tratada termicamente e submetida a 30s em HF (50 %) .....	46
28 - MOI de uma amostra "as-implanted" de dose $1.8 \cdot 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ - 200 keV submetida a 4 min. de ataque químico Secco mostrando o contorno da máscara de implantação .	49
29 - Esquema mostrando a posição da amostra e da máscara durante a implantação ..	50
30 - MOR da região de fronteira de uma amostra $1.8 \cdot 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ - 200 keV tratada termicamente à $1300^\circ\text{C}$ por 5 h e atacada por 135 s pela solução segundo Secco. ....	53

31 - Variações das deformações $\varepsilon_{xz}$ , $\varepsilon_{xx}$ e $\varepsilon_{zz}$ em função da distância da fronteira no lado não implantado para diferentes profundidades. ....	54
32 - MOI de uma amostra $1.8 \cdot 10^{18} O^+ / cm^2$ - $200 keV$ "as-implanted" submetida à 4 min. de ataque segundo a solução Write- Jenkins mostrando a descontinuidade no perfil da região não implantada. ....	59
33 - Limites da região implantada .....	62
34 - Esquema mostrando a região implantada em amostras SIMOX .....	64

## INTRODUÇÃO

A primeira experiência utilizando a implantação de íons em Si ocorreu a 40 anos atrás [1] e desde essa época, o interesse pela implantação iônica tem aumentado, sendo largamente empregada atualmente. Isto se deve porque permite produzir deliberadamente e de maneira controlada alterações nas propriedades mecânicas, elétricas e óticas em uma grande variedade de materiais. Em semicondutores, a implantação iônica tem sido empregada principalmente no processo de dopagem e alteração das propriedades elétricas.

Em 1978, o trabalho pioneiro de Izumi, Doken e Airyoshi [2] mostrou a possibilidade de formação de uma camada de  $\text{SiO}_2$  abaixo da superfície do substrato pela implantação de íons  $\text{O}^+$  em Si, denominando-a de tecnologia SIMOX. Nos últimos anos, esta técnica tem sido muito estudada por apresentar uma série de vantagens sobre outras tecnologias de fabricação de dispositivos semicondutores. Devido a complexidade destas estruturas, diversas técnicas tais como TEM, RBS e SIMS dentre outras tem sido utilizadas na sua caracterização .

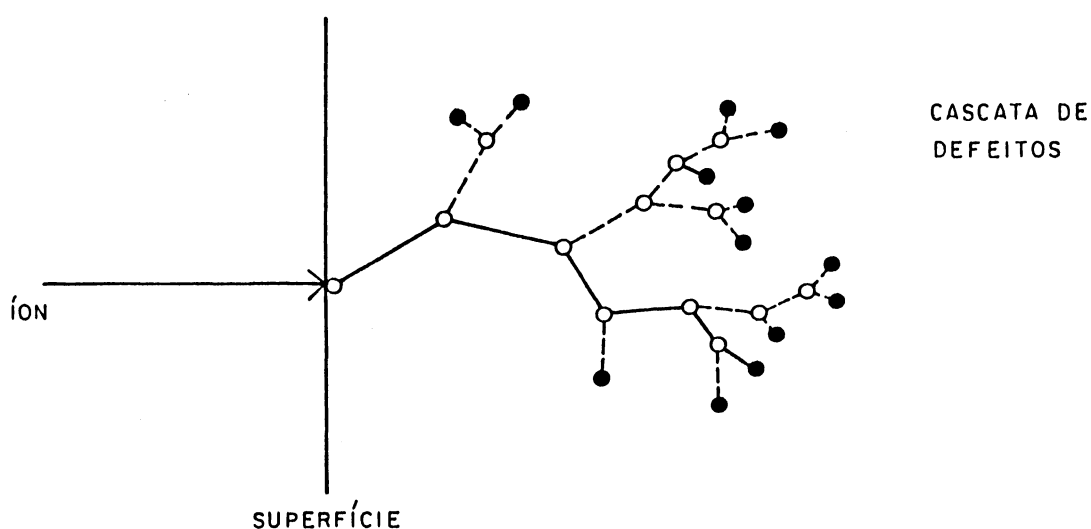
Nosso trabalho tem como objetivo ajudar na caracterização de estruturas de SIMOX utilizando técnicas de microscopia ótica de interferência e ataque químico. São técnicas simples e há muito estabelecidas, mas que permitem revelar neste caso, importantes propriedades nem sempre acessíveis por outras técnicas. Uma região de nosso especial interesse é a fronteira entre a região implantada e a região não implantada. Pequenas variações de topografia da superfície podem ser relacionadas a diferentes propriedades tais como a presença de defeitos e a existência de tensões nestas estruturas.

A presente dissertação será constituída dos seguintes pontos: a) a descrição das estruturas SIMOX, b) um breve comentário sobre as principais teorias de ataque químico, c) a descrição das técnicas experimentais utilizadas na caracterização das amostras e d) a apresentação e discussão dos resultados obtidos. No final é apresentada como sugestão, uma lista propondo outros trabalhos a serem realizados.

## CAPÍTULO I: IMPLANTAÇÃO DE OXIGÊNIO EM ALTAS DOSES EM Si

### 1.1. A Implantação Iônica

Ao bombardearmos um material com íons, estes transferem energia para os átomos da rede. Em geral esta energia é da ordem de dezenas a centenas de eV e os átomos da rede que sofrem as primeiras colisões com o íon incidente são deslocados de suas posições de equilíbrio. Estes por sua vez, colidem e deslocam outros átomos da rede formando assim uma região massivamente danificada (figura 1).

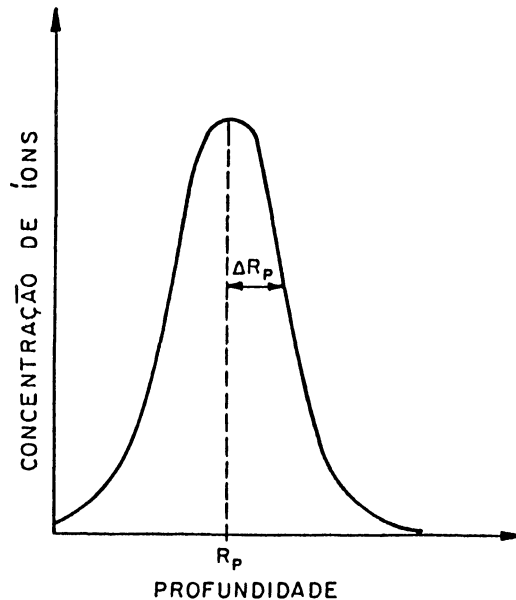


*Figura 1: Cascata de defeitos produzida pelo íon incidente*

Em altas energias, os íons perdem seus elétrons ao incidirem no material e movem-se através deste com a maioria da energia sendo transferida inelasticamente para os elétrons do átomo alvo. Quando o íon perde energia, ele adquire elétrons e em consequência, interações coulombianas com o núcleo dos átomos alvo passam a dominar o processo de perda de energia [3].

Pelo fato de tanto o número de colisões quanto a energia transferida por colisão serem variáveis, íons com a mesma energia inicial possuem alcances diferentes, ocorrendo então uma distribuição estatística de alcances [4]. Esta depende do tipo de sólido em questão. Em sólidos amorfos, o perfil de concentração dos íons incidentes é aproximadamente gaussiano

enquanto para sólidos cristalinos, o perfil pode ser bastante diferente se a implantação for realizada com direção de incidência próxima ou coincidente com as direções cristalográficas principais do cristal (channeling). Entretanto, se a direção de incidência fizer um ângulo entre  $7^\circ$  a  $10^\circ$  com as direções cristalográficas, o perfil será aproximadamente gaussiano (figura 2).



*Figura 2: Perfil de distribuição gaussiano do íons implantados no interior do material*

Os processos primários, como colisões e deslocamentos atômicos, ocorrem em intervalos de tempo da ordem de  $10^{-12}$  seg. ou menos [5]. Nesses eventos, os defeitos pontuais que são gerados recombina-se por uma variedade de mecanismos ativados térmicamente ou não. Sómente os defeitos que sobrevivem a esse curto período de tempo contribuem para a formação de defeitos secundários tais como discordâncias.

### 1.2. Síntese por Feixe de Íons em Si

Recentemente, a implantação iônica tem sido utilizada para a formação de camadas abaixo da superfície em diferentes materiais [6].

Neste método, uma alta dose de íons é implantada dentro do substrato à elevada temperatura para minimizar o dano por implantação. A implantação é realizada com energia

suficiente para que a profundidade de máxima concentração dos íons implantados esteja bem abaixo da superfície e em altas doses, pois a sua concentração deve ser comparável à concentração no composto. Em Si, a implantação de íons de  $N^+$  e  $O^+$  tem sido utilizada na formação de camadas de  $Si_3N_4$  e  $SiO_2$  [7,8].

### 1.3. O Processo de Implantação Iônica

Vamos verificar, usando cálculos simples, quais são as condições necessárias para a síntese do /'oxido de silício.

Assumiremos que o perfil de concentração é gaussiano, sendo a concentração dada por:

$$C(x) = \frac{D}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(x - R_p)^2}{\Delta R_p^2}\right) \quad (1.1)$$

onde  $D$  é a dose implantada,  $x$  é a profundidade no interior do cristal e  $R_p$  e  $\Delta R_p$  são respectivamente o alcance projetado e o desvio padrão deste (ver figura 2). Para formar a camada, é necessário que a energia de implantação seja alta suficiente de modo que a máxima concentração de íons implantados esteja bem abaixo da superfície, ou em outras palavras, que a concentração na superfície seja baixa em relação a máxima concentração. Assumindo que esta diferença deva ser maior do que no mínimo por um fator de 100, então  $R_p/\Delta R_p > 3$ . Para o oxigênio, a energia do íon neste caso deve ser maior que 80 keV [9].

Para formar uma camada contínua de  $SiO_2$ , é necessário também que a máxima concentração de oxigênio em 1ª aproximação exceda a concentração de oxigênio no composto  $SiO_2$ . Esta concentração é de  $4.6 \cdot 10^{22}$  átomos/ $cm^3$ . Para estas condições a dose crítica será:

$$D_{crit} \approx 4.6 \cdot 10^{22} \sqrt{2\pi} \Delta R_p \quad (1.2)$$

Para uma energia de 200 keV, o alcance projetado é 3817 Å e o seu desvio padrão de 849 Å [9]. Assim, a dose é da ordem de  $1 \cdot 10^{18}$   $O^+$ / $cm^2$ . Como esta dose é muito elevada, é necessária uma alta corrente de feixe durante a implantação. Feixes de alta corrente aquecem a amostra, o que combinado com outros processos de aquecimento, leva

à temperaturas altas o suficiente para haver um recozimento dos defeitos introduzidos pela implantação. Na prática, as implantações são feitas entre  $450^{\circ}\text{C}$  e  $650^{\circ}\text{C}$ .

#### 1.4. Tecnologia Simox

Izumi, Doken e Ariyoshi [2] foram os pioneiros ao demonstrar a possibilidade do uso desta técnica por implantação de altas doses de oxigênio em 1978. Eles chamaram-na de tecnologia SIMOX (Separation by IMplanted OXigen). Circuitos SIMOX apresentam vantagens sobre outras tecnologias devido principalmente a possibilidade de construção de dispositivos de maior velocidade (6 GHz em circuitos CMOS) [10] e que operam muito bem em ambientes radioativos [11]. Suas desvantagens são a alta densidade de discordâncias ( $> 10^6\text{ cm}^{-2}$ ) e a necessidade de grandes aceleradores de íons para a sua produção.

#### 1.5. Microestrutura após a Implantação

A figura 3 mostra a evolução da camada de  $\text{SiO}_2$  formada por implantação em altas doses ( $200\text{ keV}$ ,  $\approx 500^{\circ}\text{C}$ ). Quando uma dose crítica  $\phi_c$  ( $\approx 1.4 \cdot 10^{18}\text{ O}^+/\text{cm}^2$ ) é excedida, forma-se uma camada contínua de  $\text{SiO}_2$  centrada no pico da distribuição de oxigênio. A região sombreada representa os danos. Tratamentos térmicos em alta temperatura ( $> 1250^{\circ}\text{C}$ ) causam a segregação do oxigênio nas bordas da distribuição para a camada de  $\text{SiO}_2$ , que cresce em espessura e passa a possuir interfaces abruptas.

A oxidação durante a implantação ocorre preferencialmente na interface superior da camada de  $\text{SiO}_2$  [12] e esta é mais abrupta do que a interface inferior [13]. Se a dose implantada é menor que a dose crítica  $\phi_c$ , a camada de  $\text{SiO}_2$  não é mais contínua, constituindo-se apenas de precipitados de  $\text{SiO}_2$  [14].

A microestrutura é altamente dependente da temperatura durante a implantação ( $T_i$ ) [15-18]. A figura 4 mostra em diagrama os efeitos da variação de  $T_i$  em Si implantado com  $\phi = 1.8 \cdot 10^{18}\text{ O}^+/\text{cm}^2$  -  $200\text{ keV}$ . Os perfis de concentração do oxigênio versus a profundidade corresponde aos extremos de  $T_i$ . Em baixas temperaturas ( $350^{\circ}\text{C} - 450^{\circ}\text{C}$ ), a camada de  $\text{SiO}_2$  é rodeada por camadas de Si policristalino e é separado da camada de Si danificado por uma banda descontínua de precipitados de  $\text{SiO}_2$ . A camada policristalina provém da recristalização da região amorfizada após a implantação. Em altas temperaturas ( $450^{\circ}\text{C} - 550^{\circ}\text{C}$ ), o Si policristalino não é observado.

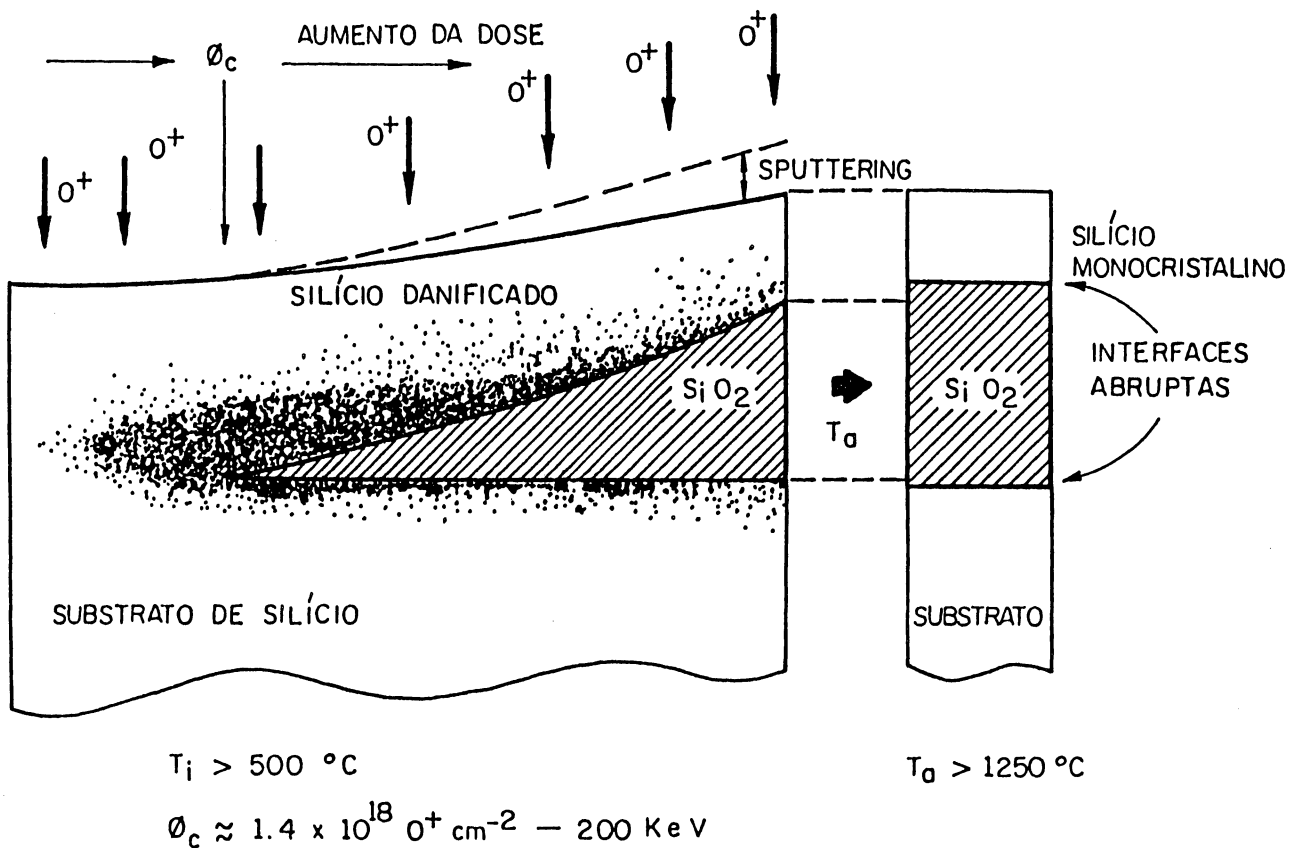


Figura 3: Evolução da camada de  $\text{SiO}_2$  em função da dose de implantação ( $T_a$  = tratamento térmico)[12].

Em geral, a camada superior de Si pode ser dividida em 3 regiões distintas [19]:

Região 1: logo abaixo da superfície, é livre de precipitados de  $\text{SiO}_2$  e pode ser livre de defeitos cristalinos ou conter uma alta densidade destes.

Região 2: região situada aproximadamente na metade do caminho entre a superfície e a camada de  $\text{SiO}_2$ . Contém precipitados de  $\text{SiO}_2$  que são esféricos e amorfos com diâmetro de  $\approx 2 \text{ nm}$ . Dependendo das condições de implantação, contém ou não discordâncias e os precipitados podem assumir uma distribuição espacial periódica cúbica. Os trabalhos [20,21] mostram, pelo uso de diferentes técnicas, que a ordem dos precipitados é associada com baixa densidade de discordâncias e baixas tensões elásticas na camada superior de Si, enquanto a perda da ordem dos precipitados é



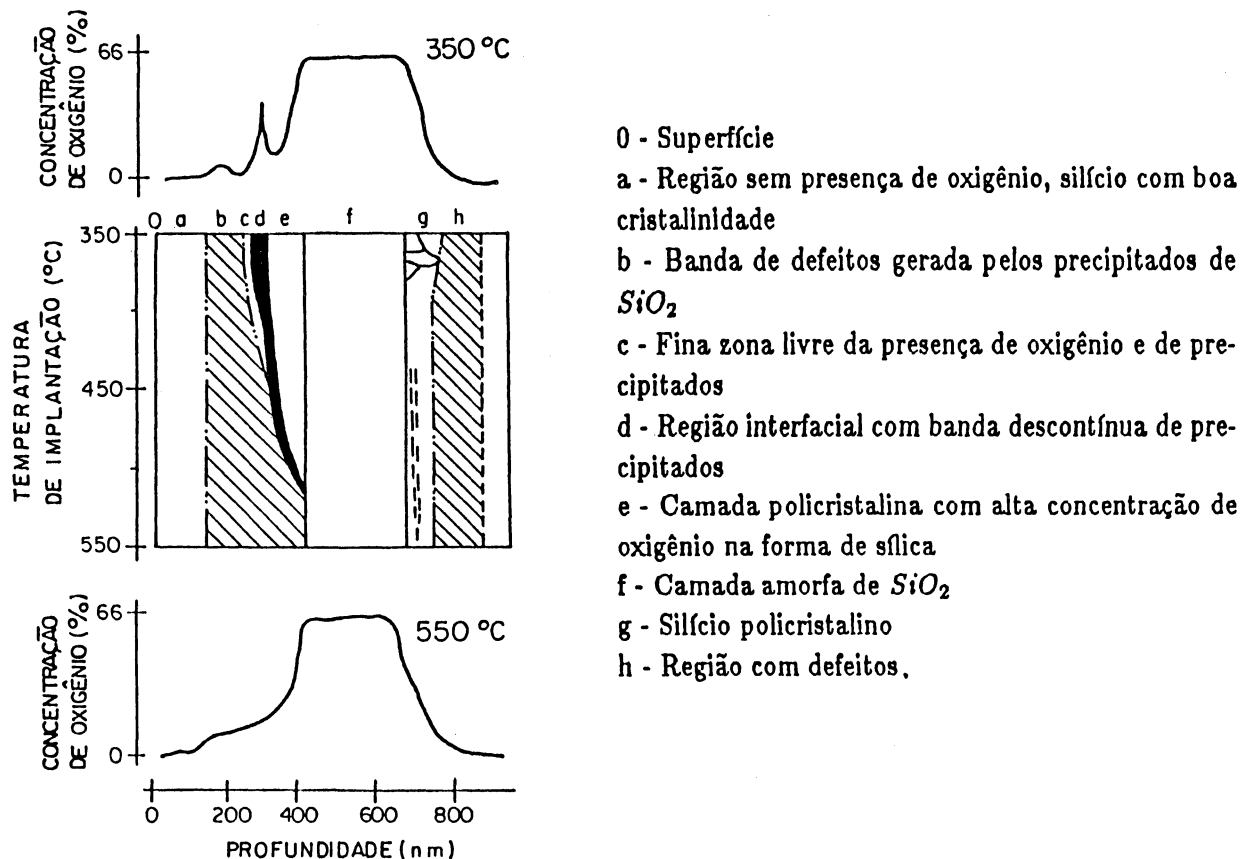


Figura 4: Diagrama da dependência da microestrutura de uma amostra SIMOX ( $1.8 \cdot 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$  - 200 keV) em função da temperatura de implantação. Acima e abaixo do diagrama estão dois gráficos mostrando a variação da concentração do oxigênio implantado em função da profundidade [15].

associada com discordâncias e tensões na camada de Si superior.

Região 3: região mais próxima à camada de  $\text{SiO}_2$ , os precipitados de  $\text{SiO}_2$  são maiores (20 a 50 nm) que na região 2, e alongados na direção [100]. Uma alta densidade de discordâncias ( $10^9$  a  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ) é sempre observada nesta região sejam quais forem as condições de implantação.

#### 1.6. Relação entre Microestrutura e Condições de Implantação

Durante o processo de implantação de íons  $\text{O}^+$ , existem duas principais fontes de

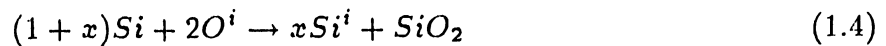
defeitos: o próprio processo de implantação iônica e a oxidação do silício em  $SiO_2$ .

Os defeitos gerados durante a implantação são vacâncias (V) e átomos de Si intersticiais ( $Si^i$ ).

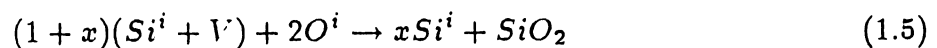


O número de defeitos criados e sua distribuição dependem das condições de implantação tais como dose, energia, temperatura e direção de implantação (channeling ou randômico).

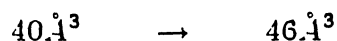
Outra fonte de defeitos é a oxidação interna do Si. O volume ocupado por uma molécula de  $SiO_2$  é aproximadamente 2.2 vezes maior que o ocupado por um átomo de Si [22] e a precipitação do oxigênio para formar o óxido de Si requer a formação de um volume de acomodação. Se este volume de acomodação não pode ser formado, tensões são criadas na matriz de Si. Este volume pode ser criado pela emissão de  $Si^i$  [23]:



Então, a precipitação sob irradiação pode ser escrita combinando as duas equações anteriores:



ou em uma forma alternativa [6]:



onde  $x=1.25$  [23] e o índice "s" indica a posição de substitucional. O termo inferior na equação (1.6) corresponde à variação volumétrica. Deste modo, as equações acima mostram que a oxidação interna do Si sob irradiação é fácil pois vacâncias existem e é requerida a emissão de 0.63  $Si^i$  por átomo de oxigênio implantado na matriz de Si.

O coeficiente de difusão do Si em  $\text{SiO}_2$  é muito pequeno na temperatura de implantação [24] e os átomos de  $\text{Si}^i$  criados pela oxidação interna não podem migrar através da camada de  $\text{SiO}_2$ . Portanto, os átomos de  $\text{Si}^i$  localizados abaixo da camada tem de ser eliminados no substrato, enquanto aqueles criados acima da camada precisam ser eliminados na camada de Si superior. Mostra-se [25] que depois que a camada contínua de  $\text{SiO}_2$  se forma, a oxidação do Si na interface inferior é bloqueada e a oxidação ocorre somente na interface superior. Isto mostra que o substrato não é um sorvedouro eficiente para os átomos de silício intersticiais. Desde que as doses implantadas são altas, uma quantidade muito grande de átomos de  $\text{Si}^i$  necessita ser eliminada na camada superior de Si.

Dois mecanismos podem ser capazes de eliminar o  $\text{Si}^i$  na camada superior [19]:

- a. a formação de discordâncias ou falhas de empilhamento
- b. a migração para a superfície e a sua incorporação nesta.

O primeiro mecanismo leva a formação de defeitos cristalinos enquanto o segundo leva a um recrescimento da superfície sem a formação de defeitos. A absorção pela superfície dos átomos de  $\text{Si}^i$  é eficiente se a migração do  $\text{Si}^i$  através da camada superior de Si é fácil e a sua incorporação na superfície é efetiva. A auto-difusão do Si na temperatura de implantação ( $500^\circ\text{C}$ - $700^\circ\text{C}$ ) é conhecida [23] e Watkins [26] mostrou que átomos de silício intersticiais criados por irradiação eletrônica migram quase atêrmicamente (em temperaturas de até 4 K), sugerindo que embora sua energia de formação seja alta (5 eV), a sua energia de ativação para a migração é pequena (0-0.3 eV) [17]. Provavelmente esta difusão também ocorre durante a implantação, mostrando que a migração de  $\text{Si}^i$  para a superfície é fácil. Quanto à incorporação de átomos de Si na superfície, esta depende de seu estado químico. Em particular, o recobrimento(capping) da superfície e a contaminação desta podem desempenhar um papel importante [19].

A origem dos defeitos presentes na camada superior de Si foi estudada por Stoemenos et al. [17]. Eles mostraram através de microscopia de transmissão que discordâncias presentes logo acima da camada de  $\text{SiO}_2$  (região 3) são o resultado dos danos por radiação causados pelos íons incidentes onde a distribuição de energia depositada atinge o máximo. Os defeitos presentes logo abaixo da superfície (região 1) são atribuídos às condições de recrescimento da superfície pela incorporação dos  $\text{Si}^i$  criados pela oxidação interna do Si.

A sua taxa de recrescimento é proporcional ao fluxo de  $Si^i$ . Estes defeitos são produzidos principalmente na parte superior onde o fluxo tem seu valor máximo.

Quanto aos defeitos presentes abaixo da camada de  $SiO_2$ , estes são devidos à que, quando a camada contínua de  $SiO_2$  é formada, ela impede o fluxo dos átomos de  $Si^i$  gerados durante a oxidação na sua interface inferior. Isto leva à uma alta concentração de  $Si^i$  e à criação de defeitos.

Outra fonte de defeitos são as tensões na camada superior de Si. Se durante o processo de oxidação interna, a emissão de  $Si^i$  não é suficiente para compensar completamente o aumento de volume, podem surgir tensões na camada superior de Si e gerar discordâncias [20]. Assim a oxidação interna de Si aparece como uma importante fonte de defeitos via 2 mecanismos: a emissão de  $Si^i$  e a criação de tensões.

A relação entre as condições de implantação e tensões precisa ser melhor estudada. Ela é provavelmente dependente do tamanho dos precipitados de  $SiO_2$ , que por sua vez são determinados pela concentração de oxigênio, pela temperatura de implantação e pela concentração de  $Si^i$ . Já que a distribuição de oxigênio não é uniforme com a profundidade, as tensões elásticas também variam.

Para doses acima de  $1.6 \cdot 10^{18} O^+/cm^2$ , uma camada contínua de  $SiO_2$  é formada. Medidas por espalhamento Raman e espectrometria de absorção no infravermelho mostram que o aumento em espessura da camada implantada gera tensões compressivas dentro dela, cujo papel cresce em importância com a dose [27]. As tensões compressivas da camada de  $SiO_2$  geram tensões extensivas nas camadas superior e inferior de Si como consequência do crescimento da camada de  $SiO_2$  dentro da matriz de Si. Em baixas temperaturas de implantação ( $500^\circ C - 600^\circ C$ ), o alívio das tensões não é possível, o que só ocorre à altas temperaturas de tratamento térmico. Olego et al. [28], através de medidas de espalhamento Raman, mostraram que à medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta, a tensão extensiva existente na camada superior de Si diminui até ser nula após tratamento térmico à  $1405^\circ C$  durante 30 min. Estas tensões também podem ser parcialmente compensadas pelos precipitados de  $SiO_2$  presentes em cada lado da camada de  $SiO_2$  [6].

As tensões presentes na camada superior de Si podem variar ao longo da amostra

devido à variações de dose e temperatura [27]. Como nesta técnica o aquecimento da amostra é feito basicamente pelo próprio feixe de íons, poderão ocorrer gradientes de temperatura ao longo da superfície desta.

### 1.7. Microestrutura após Tratamento Térmico

Na seção anterior vimos que nas amostras apenas implantadas, existe uma alta densidade de pequenos precipitados de  $SiO_2$  e seu tamanho e densidade aumentam a partir da superfície em direção à camada de  $SiO_2$ . Para a criação de boas estruturas SIMOX, é desejável que possamos eliminar tanto esses precipitados de  $SiO_2$  assim como obter uma baixa densidade de discordâncias através de tratamentos térmicos à alta temperatura.

#### 1.7.1. A dissolução dos precipitados

A estabilidade dos precipitados de  $SiO_2$  durante o tratamento térmico é definido pela temperatura. Os precipitados de raio menor que um determinado raio crítico se dissolvem e os íons de oxigênio são absorvidos na interface da camada de  $SiO_2$  que atua como um enorme núcleo para o qual todos os oxigênios migram. Assim seu tamanho aumenta continuamente e a camada superior de Si é livre de precipitados [29].

Uma expressão para o raio crítico foi dada por Vanhellemont e Claeys [30]:

$$r_c = \frac{2\sigma}{K \cdot kT \ln\left(\frac{C_O}{C_O^*}\right) \left(\frac{C_V}{C_V^*}\right)^3 \left(\frac{C_I}{C_I^*}\right)^\gamma - E_{str}} \quad (1.7)$$

onde  $r_c$  é o raio crítico

$T$  é a temperatura

$\sigma$  é a energia de interface por unidade de área

$E_{str}$  é a razão da variação da energia de deformação pela variação no volume do precipitado

$K$  é uma constante dependente do óxido de Si polimorfo (dimensão  $L^{-3}$ )

$C_O$ ,  $C_V$  e  $C_I$  são respectivamente as concentrações de oxigênio, vacâncias e  $Si^i$  na matriz de Si

$C_O^*$ ,  $C_V^*$  e  $C_I^*$  são os seus valores em equilíbrio térmico

$3$  é o número de vacâncias absorvidas pela matriz

$\gamma$  é o número de  $Si^i$  injetados na matriz por átomo de oxigênio precipitado.

Um valor quantitativo para o termo  $E_{str}$  não é bem conhecido. Entretanto, é esperado que seu valor seja muito pequeno a altas temperaturas devido à maior facilidade no alívio de tensões pelo aumento na emissão de  $Si^i$  e na absorção de vacâncias de forma a compensar a expansão de volume de 2.2 vezes do precipitado de  $SiO_2$  quando comparado ao Si. Evidências experimentais comprovam a ausência de tensão ao redor dos precipitados de  $SiO_2$  após tratamento térmico [31].

Em altas temperaturas, a situação de equilíbrio térmico de vacâncias e Si intersticiais é facilmente alcançada devido a sua alta taxa de recombinação [32]. Também a concentração de oxigênio intersticial alcança rapidamente seu valor de equilíbrio devido ao efeito dos precipitados. Isto torna o denominador da equação muito pequeno e um rápido aumento de  $r_c$  leva à consequente dissolução de todos os precipitados.

Hemment et al. [33], através de tratamento térmico de  $1150^\circ C$  por 2 horas de amostras implantadas com diferentes doses ( $1.4$  a  $2.4 \cdot 10^{18} O^+/cm^2$  -  $400$  keV -  $T_i = 500^\circ C$ ), mostraram a existência de precipitados de  $SiO_2$  nas regiões adjacentes da camada contínua de  $SiO_2$ .

Stoemenos et al. [34] mostraram que um aumento no tempo e na temperatura de tratamento térmico ( $1150^\circ C$ -2 horas para  $1300^\circ C$ -6 horas) leva a que todos os precipitados de  $SiO_2$  dissolvam-se e as interfaces Si-  $SiO_2$  sejam abruptas, ocasionando melhores estruturas SIMOX.

Marsh et al. [35] mostraram que para doses acima de  $0.6 \cdot 10^{18} O^+/cm^2$  ( $200$  keV -  $T_i = 530^\circ C$ ) seguido de tratamento térmico a  $1405^\circ C$ , 30 min., é possível formar uma camada contínua de  $SiO_2$ . Se a dose é menor, 2 camadas não contínuas de precipitados são formadas próximas ao pico de distribuição de oxigênio implantado e a de defeitos.

### 1.7.2. Evolução das discordâncias durante o tratamento térmico

Existem duas possíveis origens para as discordâncias observadas após tratamento térmico à alta temperatura:

- evolução dos defeitos observados no estado "as- implanted" (sem tratamento térmico).
- criação de defeitos durante o tratamento térmico.

Discordâncias podem ser criadas durante o tratamento térmico por geração de tensões

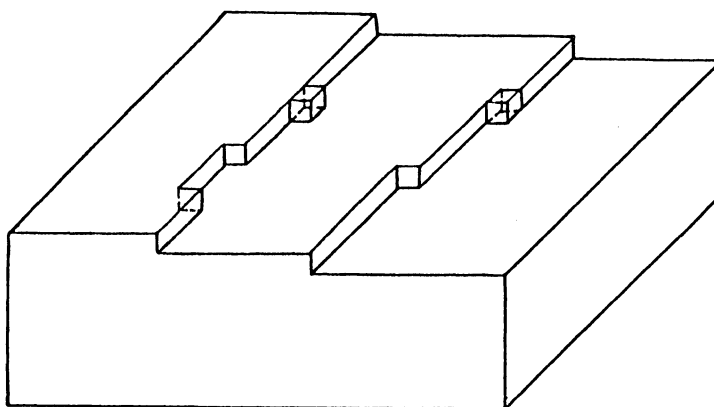
ou por emissão de  $Si^i$  [19]. Entretanto, a criação de defeitos durante o tratamento térmico não é um mecanismo importante, pois estruturas SIMOX com baixa densidade de discordâncias podem ser formadas após o tratamento térmico [20]. Os parâmetros que podem ser importantes durante o tratamento térmico são a homogeneidade de temperatura para evitar tensões e o aumento gradual da mesma para permitir a eliminação do  $Si^i$  produzido pela formação de  $SiO_2$ . A evolução dos defeitos criados nas regiões 1, 2 e 3 durante o tratamento térmico são muito diferentes. Defeitos são observados na região 3 em todas as estruturas as-implanted, incluindo aquelas que apresentam baixa densidade de discordâncias após o tratamento térmico à alta temperatura. Isto indica que esta região não é a principal fonte de discordâncias. Van Ommen [20] explica isto pela captura destas discordâncias pelos precipitados de  $SiO_2$  e sua eliminação quando estes são incorporados à camada de  $SiO_2$ . A evolução dos defeitos da região 1 mostra que eles crescem durante o tratamento térmico e formam discordâncias [19]. Desde que aqueles defeitos são atribuídos ao aumento da concentração de  $Si^i$ , a oxidação interna do Si que é a origem destes  $Si^i$  aparece então como uma importante fonte de discordâncias.

## CAPÍTULO II. TEORIAS DE ATAQUE QUÍMICO

Em virtude da utilização da técnica de ataque químico, alguns aspectos da interpretação dos resultados dependem do confronto com as previsões teóricas. Por esse motivo neste capítulo, faremos um breve resumo e comentaremos as principais teorias de ataque químico. Maiores detalhes podem ser buscados nas referências. Gostaríamos apenas de lembrar que cada teoria possui seus limites e que não existe até o momento nenhuma teoria que explique todos os aspectos correspondentes à dissolução de cristais em soluções .

### 2.1. O Processo de Dissolução

Ao analisarmos uma superfície em escala microscópica, vemos que ela é constituída de inúmeros degraus. Se a dissolvermos em uma solução , existem posições preferenciais nestes degraus onde a remoção dos seus átomos é mais fácil (o número de ligações com os átomos vizinhos é menor). Estas posições são exemplificadas na figura 5.



*Figura 5: Posições favoráveis para a remoção dos átomos da superfície de um cristal*

No caso de uma superfície lisa, a dissolução ocorre sómente se núcleos de dissolução se formarem. Estes núcleos formam-se aleatoriamente sobre a superfície. Por razões termodinâmicas, aqueles que forem maiores que um raio crítico  $r_c$  crescerão e a interceptação com outros núcleos levará à dissolução da superfície [36]. Defeitos da rede tais como vacâncias, impurezas e discordâncias servem como lugares para a nucleação . Sua presença altera a taxa de dissolução da superfície, seja por redução na energia de superfície (no caso de impurezas) ou por constituir-se por si só em um ponto de nucleação temporário (vacâncias) ou permanente (discordâncias).



## 2.2. Teoria de Cabrera

De acordo com os trabalhos de Cabrera [37] e Cabrera e Levine [38], durante o processo de dissolução, os núcleos surgem como resultado da energia de deformação devido às discordâncias.

Supondo que o núcleo de dissolução seja circular com raio  $r$  e uma profundidade  $h$ , a variação da energia livre  $\Delta G_D$  de formação ao redor de uma discordância será [36]:

$$\Delta G_D = 2\pi h\gamma r - \pi r^2 h \frac{\Delta\mu}{\Omega} - hA\alpha \ln\left(\frac{r}{r_o}\right) \quad (2.1)$$

onde  $\Omega$  é o volume molecular do cristal,  $\gamma$  é a energia livre de superfície e  $\Delta\mu$  é a mudança no potencial químico do sistema. Esta diferença de potencial químico é dada por [39]:

$$\Delta\mu = -kT \ln\left(\frac{c}{c_o}\right) \quad (2.2)$$

onde  $c_o$  é a concentração de saturação do material na solução de ataque químico e  $c$  é a sua concentração na solução ao redor da discordância. O primeiro termo da equação (2.1) corresponde a variação de energia livre de volume, o segundo à variação de energia livre de superfície e o terceiro termo corresponde à energia elástica devida à discordância fora de seu centro ("core").  $r_o$  é o raio do "core" da discordância e  $\alpha = 1/(1 - \nu)$  para uma discordância em cunha pura e  $\alpha = 1$  para uma discordância em parafuso pura.  $\nu$  é o módulo de Poisson e:

$$A = \frac{Gb^2}{4\pi} \quad (2.3)$$

onde  $b$  é o vetor de Burgers da discordância e  $G$  é o módulo de cisalhamento do cristal.

A figura 6 expressa a variação da energia livre  $\Delta G_D$  em função de  $r$ .

Derivando a equação (2.1) e igualando a zero, obtemos 2 raízes:

$$r_{1,2} = \frac{\gamma\Omega}{2\Delta\mu} (1 \pm \sqrt{1 - \xi}) \quad (2.4)$$

onde

$$\xi = \frac{Gb^2\alpha}{2\pi^2\gamma^2\Omega} \Delta\mu \quad (2.5)$$

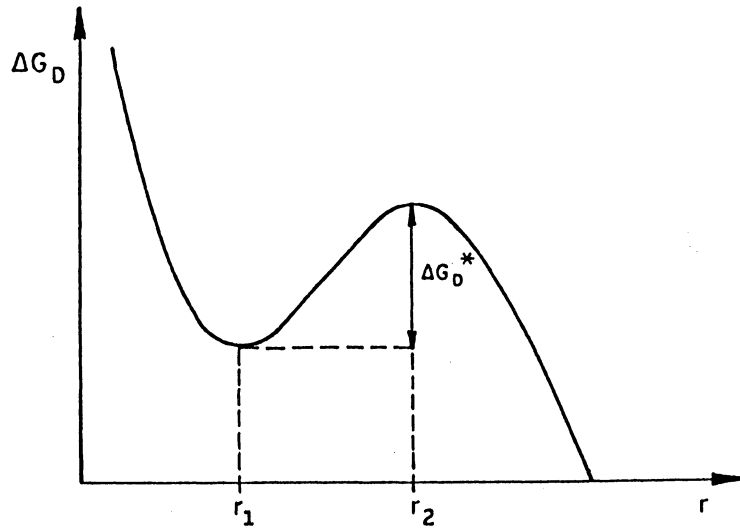


Figura 6: Variação da energia livre  $\Delta G_D$  em função de  $r$ .

Para  $\xi < 1$ , a energia necessária para a formação de um núcleo de dissolução será:

$$\Delta G_D^* = \Delta G_D(r_2) - \Delta G_D(r_1) \quad (2.6)$$

que com o uso das equações (2.1) e (2.4) leva a que:

$$\Delta G_D^* = \frac{\pi h \gamma^2 \Omega}{\Delta \mu} (1 - \xi)^{\frac{1}{2}} + \frac{h G b^2 \alpha}{4 \pi} \ln \left[ \frac{1 - (1 - \xi)^{\frac{1}{2}}}{1 + (1 - \xi)^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (2.7)$$

Para  $\xi \leq 1$ , podemos aproximar a equação (2.7):

$$\Delta G_D^* \approx \frac{\pi h \gamma^2 \Omega}{\Delta \mu} (1 - \xi)^{\frac{1}{2}} = \Delta G_P^* (1 - \xi)^{\frac{1}{2}} \quad (2.8)$$

onde  $\Delta G_P^* = \pi h \gamma^2 \Omega / \Delta \mu$  é a mudança na energia livre necessária para a formação de um núcleo de dissolução circular em uma superfície perfeita.

Note que na equação (2.5), se  $\Delta \mu \rightarrow \frac{2\pi^2 \gamma^2 \Omega}{G b^2 \alpha}$ ,  $\xi \rightarrow 1$  e  $\Delta G_D^* \rightarrow 0$  (2.9).

Conclui-se então que para a formação de um núcleo de dissolução em uma discordância, existe um valor crítico para a diferença de potencial químico dada quando  $\xi \rightarrow 1$  e que é:

$$\Delta \mu^* = \frac{2\pi^2 \gamma^2 \Omega}{G b^2 \alpha} \quad (2.10)$$

Para  $\Delta\mu > \Delta\mu^*$ , quando  $\xi > 1$ , as raízes  $r_1$  e  $r_2$  serão imaginárias. Isto significa que não existe barreira para a formação de núcleos de dissolução e estes serão formados em um processo não estacionário. Entre  $\Delta\mu = 0$  e  $\Delta\mu = \Delta\mu^*$ , acontece um processo de dissolução estacionário porque para  $0 < \xi < 1$ , a barreira de energia de nucleação é menor por um fator  $(1 - \xi)^{\frac{1}{2}}$  em uma discordância do que na superfície perfeita. Note também que valores altos de  $\Delta\mu$  e  $b$  e valores baixos de  $\gamma$  favorecem a formação de um núcleo de dissolução ao redor de discordâncias.

### 2.3. Teoria Topográfica

Uma superfície tende a se dissolver mais facilmente pela remoção dos átomos presentes nos seus degraus (figura 5). Os movimentos destes degraus determinam a forma da superfície durante a dissolução.

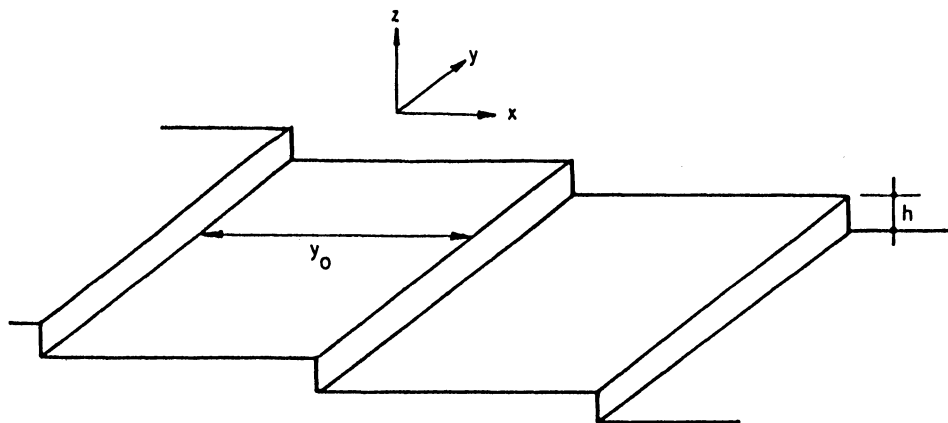


Figura 7: Série de degraus de altura  $h$  e espaçados de uma distância  $y_0$  na superfície.

Se consideramos uma superfície como a da figura 7, a inclinação  $p$  da superfície ao longo do eixo  $x$  e a concentração local de degraus  $\rho$  (número de degraus por unidade de comprimento) serão:

$$p = \frac{h}{y_0} \quad \rho = \frac{1}{y_0} \quad (2.11)$$

Deste modo, a taxa local de dissolução da superfície será igual ao produto da velocidade do degrau  $v$ , de sua concentração  $\rho$  e de sua altura  $h$  naquela região.

Frank [40] desenvolveu uma teoria topográfica assumindo a condição de que  $v$  é função apenas de  $\rho$ . Neste caso, a teoria prevê que a trajetória de uma região da superfície com uma determinada orientação será uma linha reta durante a dissolução (linhas tracejadas na figura 8).

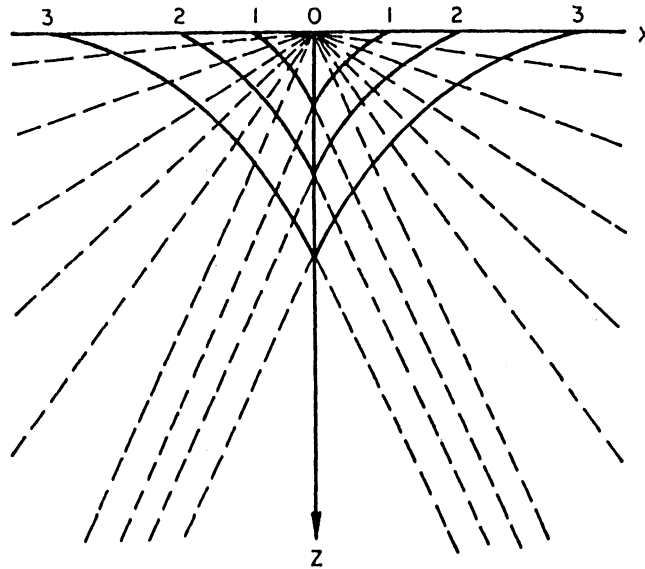


Figura 8: Diferentes estágios do perfil de dissolução ao redor de uma discordância ao longo de  $Z$ . Os índices 0, 1, 2 e 3 indicam sucessivamente os perfis de dissolução [41].

#### 2.4. Teoria da Difusão

O problema da difusão foi analisado por Burton, Cabrera e Frank (teoria B-C-F) [42]. Se a diferença entre a concentração de saturação  $c_o$  do reatante na solução e a sua concentração  $c$  na superfície for muito grande, então os átomos presentes nos degraus tenderão a se dissolver diretamente dos degraus para a solução. Neste caso, a velocidade  $v$  dos degraus será:

$$v = \frac{D\Omega}{h\delta} (c_o - c) y_o \quad (2.12)$$

onde  $D$  é constante de difusão do reatante na solução e  $\delta$  é a espessura da interface sólido-solução. A equação acima mostra que  $v$  é diretamente proporcional a  $y_o$ , ou em outras palavras, é inversamente proporcional a  $\rho$ .

Neste tratamento, é assumido que  $\delta$  é muito maior que  $y_o$ . Entretanto, existem razões experimentais para supor que a espessura da camada interfacial é de apenas alguns Å. Sob esta condição, não é mais a difusão dos átomos diretamente para a solução que controlará a dissolução, mas sim a difusão dos átomos sobre a superfície do cristal. Hirth e Pound [43] obtiveram uma expressão para a velocidade dos degraus neste caso:

$$v = \frac{2\lambda_s D \Omega}{h \delta} (c_o - c) \tanh\left(\frac{y_o}{2\lambda_s}\right) \quad (2.13)$$

onde  $\lambda_s$  é o livre caminho médio da difusão. Nota-se que  $v$  cresce para pequenos valores de  $y_o$  até um valor máximo  $v_\infty$  quando  $y_o/2\lambda_s \sim 3$ . Este valor limite é:

$$v_\infty \sim \frac{D \Omega}{3 \delta h} (c_o - c) y_o \quad (2.14)$$

Até aqui consideramos o caso da dissolução sem a presença de impurezas. Se a sua adsorção nos degraus existe, haverá uma redução na energia de superfície  $\gamma$  e na concentração de saturação  $c_o$ , com uma consequente redução na velocidade  $v$  dos degraus e a alteração dos perfis de dissolução [44].

### 2.5. Teorias Topoquímicas de Dissolução

Estas teorias expressam a taxa de dissolução em termos de reações químicas na superfície do cristal [39,45]. Os núcleos de dissolução são formados ao redor das discordâncias como consequência do aumento da solubilidade causada pela adsorção preferencial do reagente devido à deformação elástica associada à discordância.

Estas teorias são atraentes, mas possuem suas limitações. Cada sistema de ataque químico tem de ser tratado independentemente. Também os processos de adsorção não são totalmente compreendidos ainda.

## CAPÍTULO III. INTERFERÊNCIA EM FILMES FINOS

Uma das técnicas utilizadas neste trabalho foi a microscopia ótica de interferência. Por esta razão, vamos rever o processo de interferência neste capítulo. Consideremos um feixe de luz monocromático incidindo em um filme fino em forma de cunha. Este é formado por duas superfícies planas com um pequeno ângulo  $\alpha$  entre elas conforme mostra a figura 9.

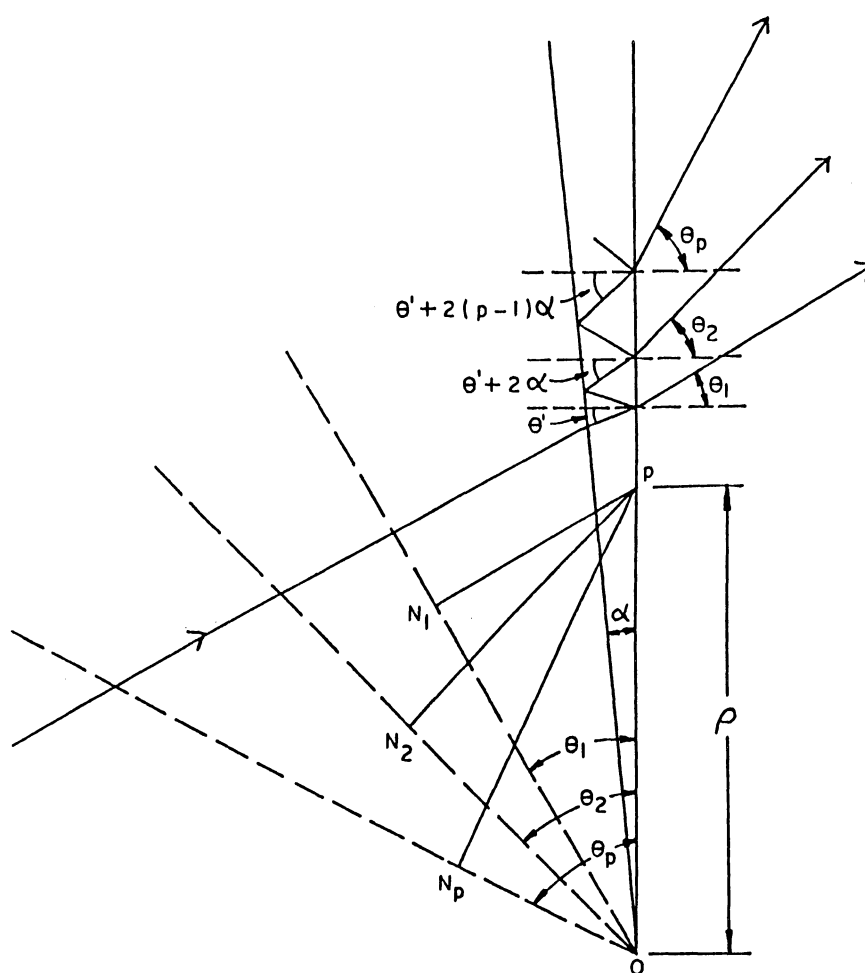


Figura 9: Múltiplas reflexões de uma luz monocromática incidindo sobre uma cunha.

Um feixe de luz monocromático de comprimento de onda  $\lambda$  incide sobre o filme, sofrendo múltiplas reflexões [46]. Da lei da refração :

$$n \sin \theta_p = n' \sin(\theta' + 2(p-1)\alpha) \quad (3.1)$$

onde  $\theta'$  é o ângulo de incidência,  $\theta_p$  é o ângulo de emergência,  $n'$  é o índice de refração do filme,  $n$  o do meio e  $p$  é o número de reflexões. Considerando que se o  $p$ -ésimo feixe transmitido e o feixe que é diretamente transmitido ( $p=1$ ) passassem por  $O$  não haveria diferença de fase entre eles, a diferença de caminho ótico entre eles ao passarem por um ponto  $P$  da segunda superfície a uma distância  $\rho$  de  $O$  será:

$$\Delta d = n(PN_p - PN_1) = n\rho(\sin \theta_p - \sin \theta_1) \quad (3.2)$$

Se  $\phi$  for a diferença de fase devido a uma reflexão em uma das superfícies do filme, a diferença total de fase  $\delta_p$  entre o  $p$ -ésimo feixe transmitido e o feixe diretamente transmitido será, com o auxílio de (3.1) e (3.2):

$$\begin{aligned} \delta_p &= \frac{2\pi}{\lambda} \Delta d + 2(p-1)\phi \\ &= \frac{4\pi}{\lambda} n' h \cos \theta' \frac{\sin(p-1)\alpha}{\tan \alpha} \left( \cos(p-1)\alpha - \tan \theta' \sin(p-1)\alpha \right) + 2(p-1)\phi \end{aligned} \quad (3.3)$$

onde  $h = \rho \tan \alpha$  é a espessura do filme no ponto  $P$ . Se  $\alpha$  for pequeno, podemos expandir a equação acima em potências de  $\alpha$ :

$$\begin{aligned} \delta_p &= (p-1) \left( \frac{4\pi}{\lambda} n' h \cos \theta' + 2\phi \right) - (p-1)^2 \alpha \frac{4\pi}{\lambda} n' h \sin \theta' \\ &\quad - \frac{(p-1)(2p^2 - 4p + 3)}{3} \alpha^2 \frac{4\pi n' h \cos \theta'}{\lambda} \end{aligned} \quad (3.4)$$

E para o caso de incidência normal ( $\theta' = 0$ ):

$$\delta_p = (p-1) \left( \frac{4\pi n' h}{\lambda} + 2\phi \right) - \frac{(p-1)(2p^2 - 4p + 3)}{3} \alpha^2 \frac{4\pi n' h}{\lambda} \quad (3.5)$$

Se  $\alpha^2$  for muito pequeno, podemos desprezar o termo correspondente. Assim a diferença de fase  $\delta = \delta_p - \delta_{p-1}$  entre dois feixes sucessivos será constante e igual a

$4\pi n'h/\lambda + 2\phi$ . As posições para a intensidade máxima corresponderão então a  $\delta = 2m\pi$  e serão dadas por:

$$2n'h = \left(m - \frac{\phi}{\pi}\right)\lambda \quad m = 1, 2, \dots \quad (3.6)$$

Note que a diferença em  $h$  correspondente a dois picos de intensidade vizinhos é igual a  $\lambda/2n'$  e as franjas são paralelas a um eixo perpendicular passando por O. A distribuição das intensidades será dada pelas fórmulas de Airy [46]. As posições para intensidade mínima corresponderão a  $\delta = 2\left(m + \frac{1}{2}\right)\pi$ .

O caso de nosso interesse é quando os feixes são refletidos. Se supomos que não existe absorção, o cálculo desenvolvido até aqui continua válido, apenas as posições correspondentes a máximos e mínimos se inverterão. Portanto, a condição para mínimos será  $\delta = 2m\pi$  e para máximos  $\delta = 2\left(m + \frac{1}{2}\right)\pi$ .

Note que se o filme for uma fina camada de ar entre duas superfícies e uma delas for óticamente plana, o padrão de interferência observado mostrará os contornos da outra superfície definidos por planos paralelos à superfície óticamente plana separados de  $\lambda/2$ . Isto permite avaliar a topografia da superfície desconhecida e podem ser feitas medidas quantitativas. Se a superfície possuir um degrau de altura  $\Delta h$ , a franja ao interceptá-lo sofrerá um desvio lateral  $\Delta m$  de tal modo que:

$$\Delta h = \frac{\lambda}{2}\Delta m \quad (3.7)$$

Das fórmulas de Airy, a razão da intensidade luminosa refletida  $I_R$  para a intensidade luminosa incidente  $I$  será:

$$\frac{I_R}{I} = \frac{F \sin^2 \frac{1}{2}\delta}{1 + F \sin^2 \frac{1}{2}\delta} \quad (3.8)$$

onde  $F = 4R/(1 - R)^2$  e  $R$  é o coeficiente de reflexão de ambas as superfícies.

O gráfico de  $I_r/I$  por  $\delta$  (figura 10) mostra que a medida que  $R$  aumenta, o contraste entre máximos e mínimos aumenta e a meia largura de  $I_R/I$  mínimo tende a ficar mais estreita. Isto possibilita medidas de maior precisão.



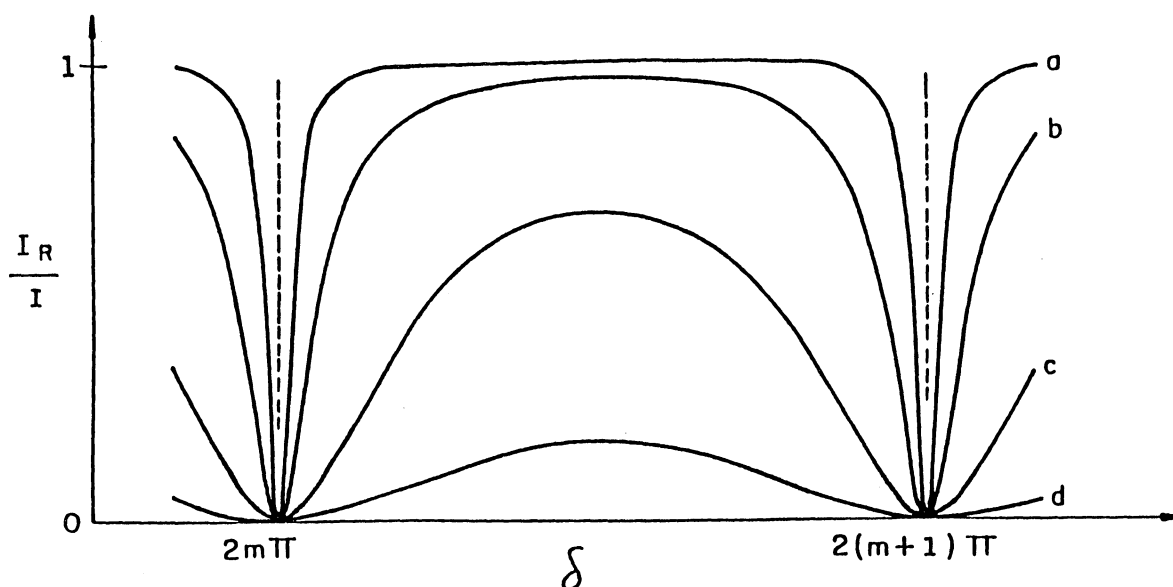


Figura 10: Variação de  $I_R/I$  em função de  $R$  e  $\delta$ . (a)  $F=200$ ,  $R=0.87$ ; (b)  $F=20$ ,  $R=0.64$ ; (c)  $F=2$ ,  $R=0.27$ ; (d)  $F=0.2$ ,  $R=0.046$  [47].

Se as duas superfícies possuírem coeficientes de reflexão  $R_1$  e  $R_2$  diferentes, as equações acima continuam válidas, apenas trocando  $R$  por  $\sqrt{R_1 R_2}$  [47]. Em nosso trabalho, uma superfície era de Si ( $R \sim .9$ ) e a outra era correspondente à de um flat de quartzo ( $R \sim .04$ ). O coeficiente de reflexão resultante de nosso sistema foi de  $\sim .2$ .

Apenas ressaltaremos aqui algumas condições experimentais que precisam ser satisfeitas para a aplicação do que desenvolvemos até aqui:

- o uso de luz monocromática. Fontes de sódio e mercúrio são geralmente empregadas.
- a separação entre as superfícies precisa ser da ordem de poucos comprimentos de onda.

Esta é uma condição imposta para que o termo em  $\alpha^2$  da equação (3.5) seja pequeno.

A não obediência desta condição leva a assimetria no padrão de interferência [46].

- o feixe de luz incidente deve ser colimado, com  $1^\circ$  a  $3^\circ$  de divergência aproximadamente.
- a direção do feixe incidente deve ser próximo da normal.

## CAPÍTULO IV. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1. Amostras

As amostras por nós estudadas constituíram-se de Si monocristalino (100) implantadas com doses de  $1.8 \cdot 10^{18} O^+ / cm^2$  e  $3.3 \cdot 10^{18} O^+ / cm^2$  - 200 keV no implantador do Departamento de Engenharia Elétrica e Eletrônica da Universidade de Surrey (U.K.). A corrente do feixe de íons foi de  $45 \mu A$ , o que aquecia a amostra à uma temperatura de  $\sim 500^\circ C$ . A uma distância de 3 cm da amostra, uma máscara de Si definia a região a ser implantada (figura 29, seção 6.3.2.1.). Posteriormente, algumas das amostras sofreram tratamento térmico à  $1300^\circ C$  por um período de 5 horas em atmosfera de argônio. Uma camada de  $SiO_2$  de  $0.6 \mu m$  de espessura foi depositada sobre a superfície das amostras antes do tratamento térmico como proteção. Este tratamento térmico foi realizado também na Universidade de Surrey.

### 4.2. Técnicas Utilizadas

Antes das amostras serem observadas por microscopia ótica de reflexão (MOR) e microscopia ótica de interferência (MOI), elas foram submetidas a um banho em ácido fluorídrico (50 %) durante 30 s para a remoção da camada superficial de  $SiO_2$  que porventura houvesse.

Em seguida, intencionalmente diferentes regiões de cada amostra sofreram ataque químico com tempos diferentes, sendo observadas novamente por MOR e MOI. Observações complementares foram feitas através de microscopia eletrônica de varredura.

A seguir descreveremos as técnicas de MOI e de ataque químico com maiores detalhes.

#### 4.2.1. Microscopia Ótica de Interferência

##### 4.2.1.1. Descrição do equipamento utilizado

O microscópio utilizado foi o Neophot 21 da Zeiss. No lugar da lâmpada de tungstênio empregou-se uma lâmpada de sódio de baixa pressão ou uma lâmpada comercial de mercúrio com o emprego de filtros que selecionavam a raia verde. Um flat foi utilizado como superfície de referência sobre o qual era colocada a amostra. A planicidade do flat era de  $\lambda/10$ .

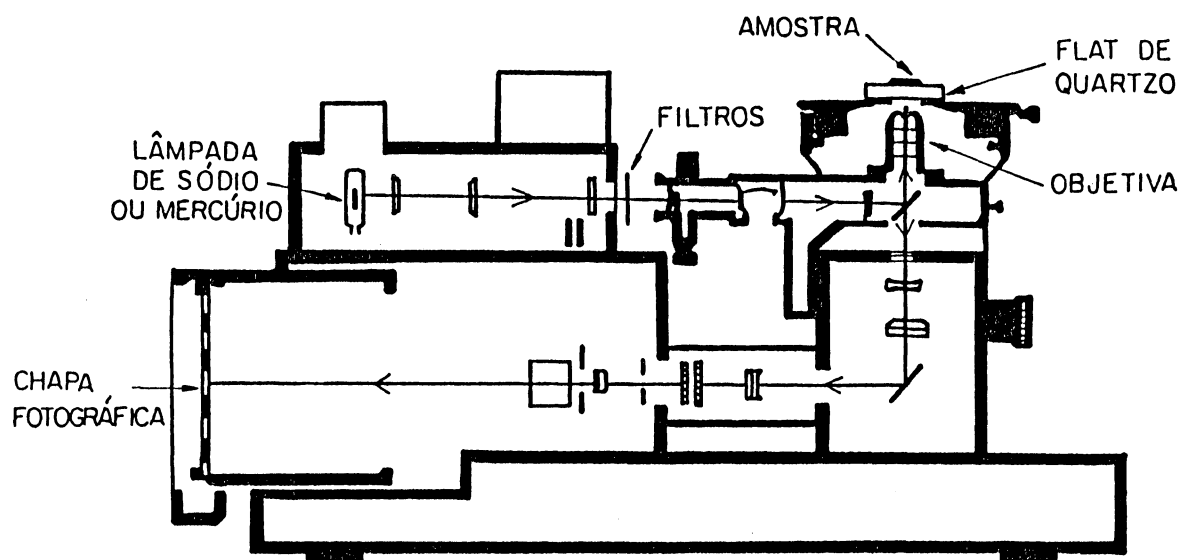


Figura 11: O microscópio óptico de reflexão adaptado à microscopia óptica de interferência.

Com o objetivo de garantir a condição de incidência normal do feixe de luz sobre a amostra, utilizaram-se lentes de baixa abertura numérica cujos valores eram de 0.025 e 0.12. Isto corresponde a ângulos máximos de incidência de  $3^\circ$  e  $14^\circ$  respectivamente [48]. Também podemos diminuir consideravelmente a divergência do feixe se fecharmos o diafragma de campo o máximo possível.

É de se ressaltar que as superfícies das amostras possuíam qualidade ótica tanto em polimento como em planicidade.

#### 4.2.1.2. O processo de medição

O padrão de interferência observado na fronteira entre a região implantada e a região não implantada é exemplificado na figura 12.

O desvio lateral  $m$  da franja e a distância  $M$  entre as franjas foram medidas através de uma ocular micrométrica. Conforme a equação (3.7), a altura  $\Delta h$  do degrau será:

$$\Delta h = \frac{m}{M} \cdot \frac{\lambda}{2} \quad (4.1)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda utilizado. Para a luz de sódio,  $\lambda = 0.5893 \mu m$  e para a luz de mercúrio,  $\lambda = 0.5461 \mu m$ .

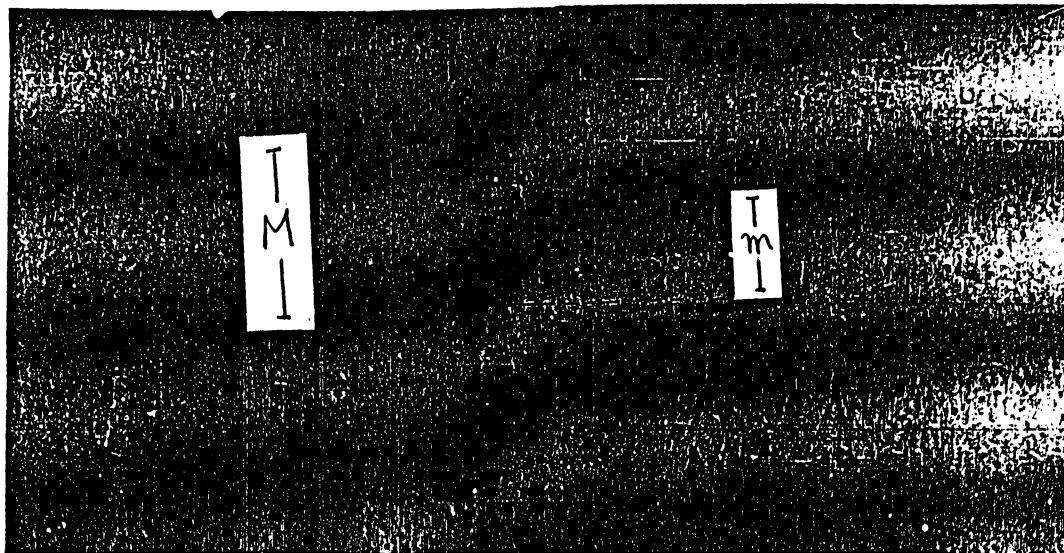


Figura 12: Padrão de interferência na fronteira da região implantada ( $\lambda = 0.5893 \mu\text{m}$ ).

As medidas foram efetuadas de duas maneiras: a) determinou-se a altura do degrau em um conjunto de franjas vizinhas ou b) medindo-se várias vezes  $m$  e  $M$  para a mesma franja. Em ambos os casos, calculou-se o valor médio e o desvio padrão amostral da altura do degrau. O primeiro procedimento permite obter um valor que equivale a um valor médio da altura do degrau enquanto o segundo procedimento foi utilizado para a medida da variação da altura do degrau ao longo da fronteira. Na maioria dos casos, o desvio padrão amostral foi da ordem de dezenas de Angstrôns.

Com o objetivo de fazer as medidas sempre em condições semelhantes, procuramos trabalhar sempre com padrões de interferência com a mesma distância entre as franjas. O ângulo  $\alpha$  de inclinação da superfície da amostra em relação ao flat foi  $\sim 10^{-4}$  rad ou menor.

#### 4.2.2. Ataque Químico

##### 4.2.2.1. Soluções utilizadas

Para o ataque químico, utilizamos a solução segundo Secco D'Aragona [49]. É uma solução largamente empregada na revelação de defeitos em Si. Sua composição é: 1 parte de uma solução de 44 g de dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) diluído em 1 litro de água

destilada mais 2 partes de ácido fluorídrico (50 %).

Para experiências complementares foram utilizadas duas outras soluções : uma segundo Write-Jenkins [50] e uma solução alcalina de  $KOH$  [51].

A solução segundo Write-Jenkins constituiu-se de uma solução contendo 60 ml de ácido fluorídrico (50 %), 30 ml de ácido nítrico (69 %), 30 ml de uma solução 5 M de trióxido crômico ( $CrO_3$ ), 2 g de nitrato de cobre hidratado ( $Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$ ), 60 ml de ácido acético glacial ( $CH_3COOH$ ) e 60 ml de água destilada. Inicialmente dissolve-se o nitrato de cobre em água e depois mistura-se os outros reagentes. É utilizada também para revelar defeitos em Si.

A solução de  $KOH$  constituiu-se de uma solução 4 N de  $KOH$  à temperatura de  $\sim 50^\circ C$ . A taxa de ataque desta solução para o Si é  $\sim 0.5 \mu m/min$  mas quase nula para o  $SiO_2$  [51].

#### 4.2.2.2. Procedimento utilizado

Alguns cuidados foram tomados para que o ataque químico fosse uniforme:

- foram utilizados apenas produtos químicos de qualidade P.A.
- antes e depois de cada ataque químico, as amostras foram limpas com acetona P.A. e água destilada para a remoção de gorduras que porventura existissem na superfície das amostras
- durante o ataque químico, a solução foi agitada manualmente a fim de uniformizar o ataque
- para o controle da temperatura da solução, foi utilizado um termostato. A temperatura durante o ataque químico foi de  $20 \pm 1^\circ C$ .

Intencionalmente, diferentes regiões de uma mesma amostra foram expostas à ação do ataque químico conforme o procedimento ilustrado na figura 13. As regiões selecionadas para não sofrerem o ataque foram cobertas com fita adesiva para a sua proteção . Entre cada ataque, a proteção era deslocada de modo a expor ou a proteger novas regiões da amostra. Também em cada intervalo eram medidas as profundidades das regiões atacadas do lado não implantado (1), do lado implantado (2) assim como a diferença de altura entre eles (3).

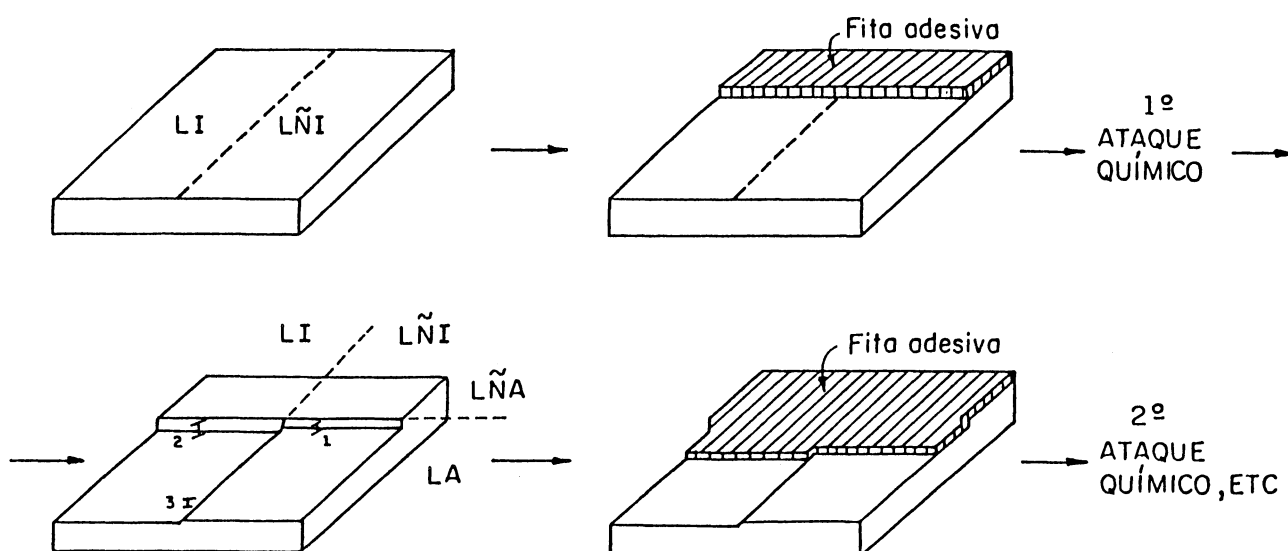


Figura 13: Procedimento utilizado para o ataque químico. LI - lado implantado, LNI - lado não implantado, LA - lado atacado, LNA - lado não atacado.

#### 4.2.2.3. Medidas da taxa de ataque da solução de ataque químico

Para podermos medir a taxa de ataque da solução segundo Secco D'Aragona e como esta variava em função do tempo de vida da solução e das diferentes procedências dos produtos químicos, preparamos três soluções segundo Secco D'Aragona: a primeira utilizando o ácido fluorídrico (48-51 %) da marca Reagen, a segunda utilizando o ácido fluorídrico (40 %) da marca Reaclif e uma terceira solução utilizando o ácido fluorídrico também da marca Reaclif, mas de tal modo que a concentração do ácido na solução fosse de 50 %. As soluções foram preparadas ao mesmo tempo e armazenadas em frascos de polietileno em um mesmo local.

Com o auxílio de 3 amostras de Si não implantadas e provenientes da mesma pastilha, expusemos uma determinada região de cada amostra durante 30 s ao ataque de cada solução. Através da medida por MOI da profundidade da região atacada, obtivemos o valor da taxa de ataque para cada solução. O ataque foi feito em diferentes dias para a mesma solução, onde então pudemos medir como a taxa de ataque variava em função do tempo de vida da solução. Os resultados serão mostrados na seção 5.3.4 do próximo capítulo.

## CAPÍTULO V. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Apresentaremos neste capítulo por primeiro, os estudos efetuados por MOR e MOI que objetivavam visualizar a superfície das amostras e medir as variações da topografia na fronteira entre a região implantada e a região não implantada antes do ataque químico. Em seguida, com o emprego do ataque químico, constatamos mudanças na coloração das superfícies e variações na topografia das regiões atacadas quimicamente com a revelação de uma estrutura na fronteira que detalharemos posteriormente. Por último, realizamos algumas experiências complementares para compreender melhor aquelas estruturas.

### 5.1. Observações por Microscopia Ótica

#### 5.1.1. Amostras implantadas

Podemos dividir as amostras em dois grupos: amostras sem tratamento térmico ("as-implanted") e amostras tratadas térmicamente.

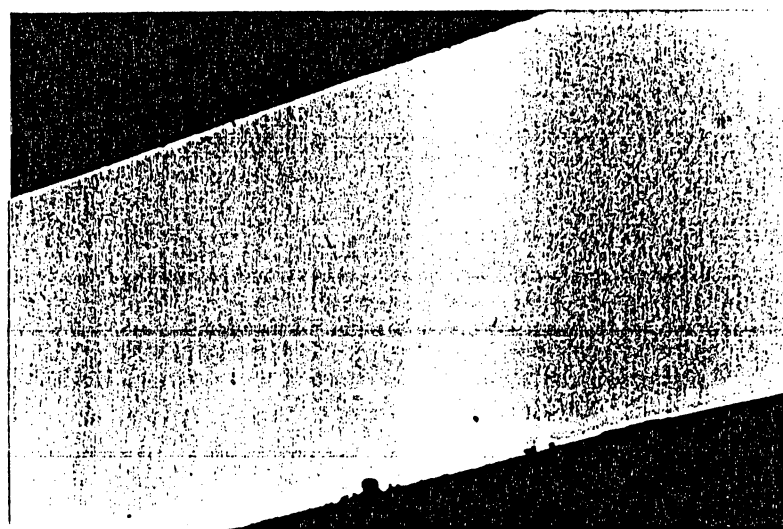
Nas amostras "as-implanted" (figura 14a), a superfície implantada apresenta cores que são difusas (pálidas) tendendo ao marrom- avermelhado enquanto a região não implantada apresenta uma cor amarelada. Também a interface entre a região implantada e a região não implantada não é muito nítida, sendo difícil distingui-la por MOR.

As figuras 14b e 14c evidenciam uma amostra implantada e que posteriormente sofreu tratamento térmico. Podemos notar que a região implantada apresenta cores que vão do verde ao vermelho e que o padrão de distribuição destas cores não é uniforme. Também observando atentamente a interface entre a região implantada e a região não implantada, veremos que existe um padrão de cores distribuídas em bandas através de uma região relativamente larga (ver a figura 14c). As cores também variam do verde ao vermelho.

Antes das amostras serem observadas por MOI, elas sofreram um banho de 30 s em HF(48-51%) com o objetivo de retirar a camada de  $SiO_2$  residual que porventura houvesse.

#### 5.1.2. Observações por microscopia ótica de interferência

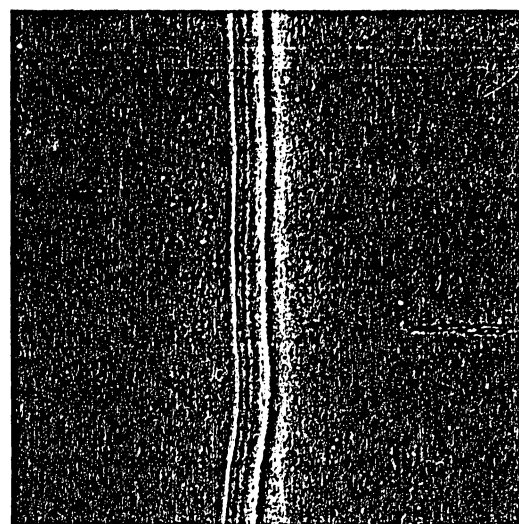
Observações feitas por MOI das superfícies das amostras "as- implanted" e das amostras implantadas e tratadas térmicamente mostraram que a região implantada apresenta um inchamento em relação à região não implantada.



(a)

500  $\mu\text{m}$ 

(b)

1000  $\mu\text{m}$ 

(c)

200  $\mu\text{m}$ 

Figura 14: Microscopia ótica de reflexão (a) de uma amostra as-implanted  $1.8 \cdot 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$  - 200 keV, (b) de uma amostra de mesma dose e energia, mas tratada térmicamente à  $1300^\circ\text{C}$  por 5 h e (c) de sua fronteira na região implantada. O lado direito de cada foto corresponde à região implantada e o lado esquerdo à região não implantada.



Com o objetivo de verificar a variação deste inchamento ao longo da fronteira, foram efetuadas medidas em ambas as amostras. Nas figuras 15 e 16 observa-se uma amostra "as-implanted" e uma amostra tratada termicamente com as medidas de seus inchamentos.

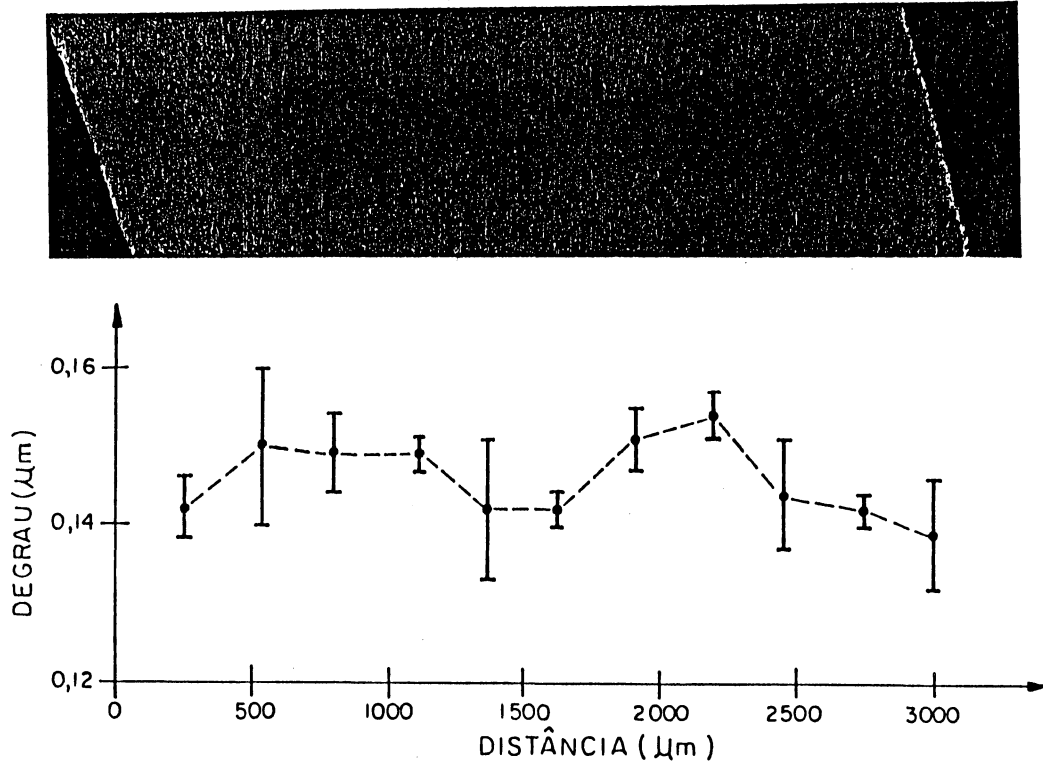


Figura 15: Variação do degrau ao longo da fronteira implantada de uma amostra "as-implanted" de dose  $1.8 \cdot 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$  - 200 keV.

Das figuras vemos que enquanto na amostra "as-implanted" o inchamento permaneceu praticamente constante dentro do limite de erro instrumental, na amostra tratada termicamente esta variação ao longo da fronteira foi de  $\sim 0.10 \mu\text{m}$ . É interessante notar que existe uma correspondência entre a variação do inchamento e a cor nas amostras tratadas termicamente. Regiões de inchamento menor correspondem à cor vermelha, a cor amarela à inchamentos intermediários e as demais cores à regiões de inchamento maior. Esta observação é sustentada por medidas feitas em outras amostras.

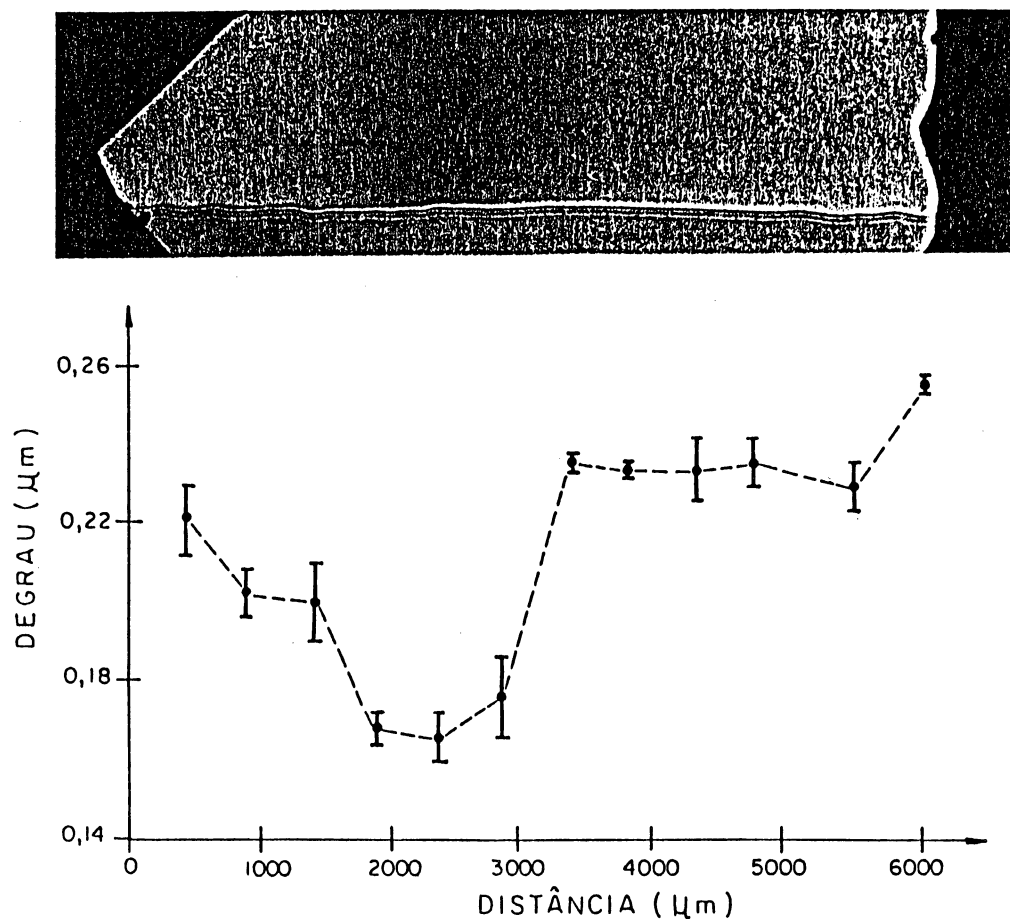


Figura 16: Variação do degrau ao longo da fronteira de uma amostra de dose  $1.8 \cdot 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$  - 200 keV tratada termicamente à  $1300^\circ\text{C}$  por 5 h.

## 5.2. Ataque Químico

### 5.2.1. Amostras "as-implanted" atacadas quimicamente

As amostras "as-implanted" sofreram ataques químicos sequenciais conforme o descrito na seção 4.2.2. A figura 17 mostra o padrão de interferência típico da fronteira entre a região implantada e a região não implantada de uma amostra submetida ao ataque químico segundo Secco D'Aragona.

Pode-se notar que na fronteira existe um padrão característico de dissolução que se

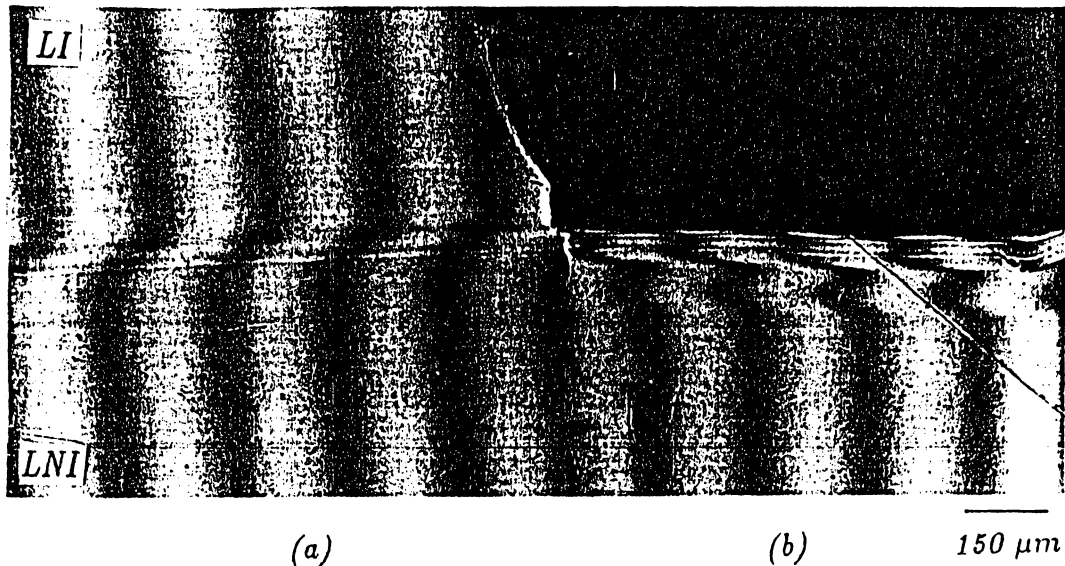


Figura 17: MOI de uma amostra "as-implanted" de dose  $1.8 \cdot 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$  - 200 keV submetida à 0 s (a) e à 15 s (b) de ataque químico segundo Secco D'Aragona ( $\lambda = 0.5893 \mu\text{m}$ ).

A figura 18 mostra a evolução do perfil de dissolução da interface entre a região implantada e a região não implantada em função do tempo de ataque químico. Podemos constatar que o perfil de dissolução da fronteira se acentua com o aumento do tempo de ataque químico e que nos primeiros 15 s a 30 s de ataque, a dissolução da região implantada é maior do que a da região não implantada. Também é interessante observar que a dissolução da região não implantada não é homogênea. A região mais próxima da fronteira apresenta uma dissolução menor do que a região mais afastada da fronteira. O que se verifica como consequência é que a região não implantada apresenta uma inclinação que aumenta com o tempo de ataque químico. Em contraposição, a região implantada apresenta uma dissolução homogênea independente do tempo de ataque.

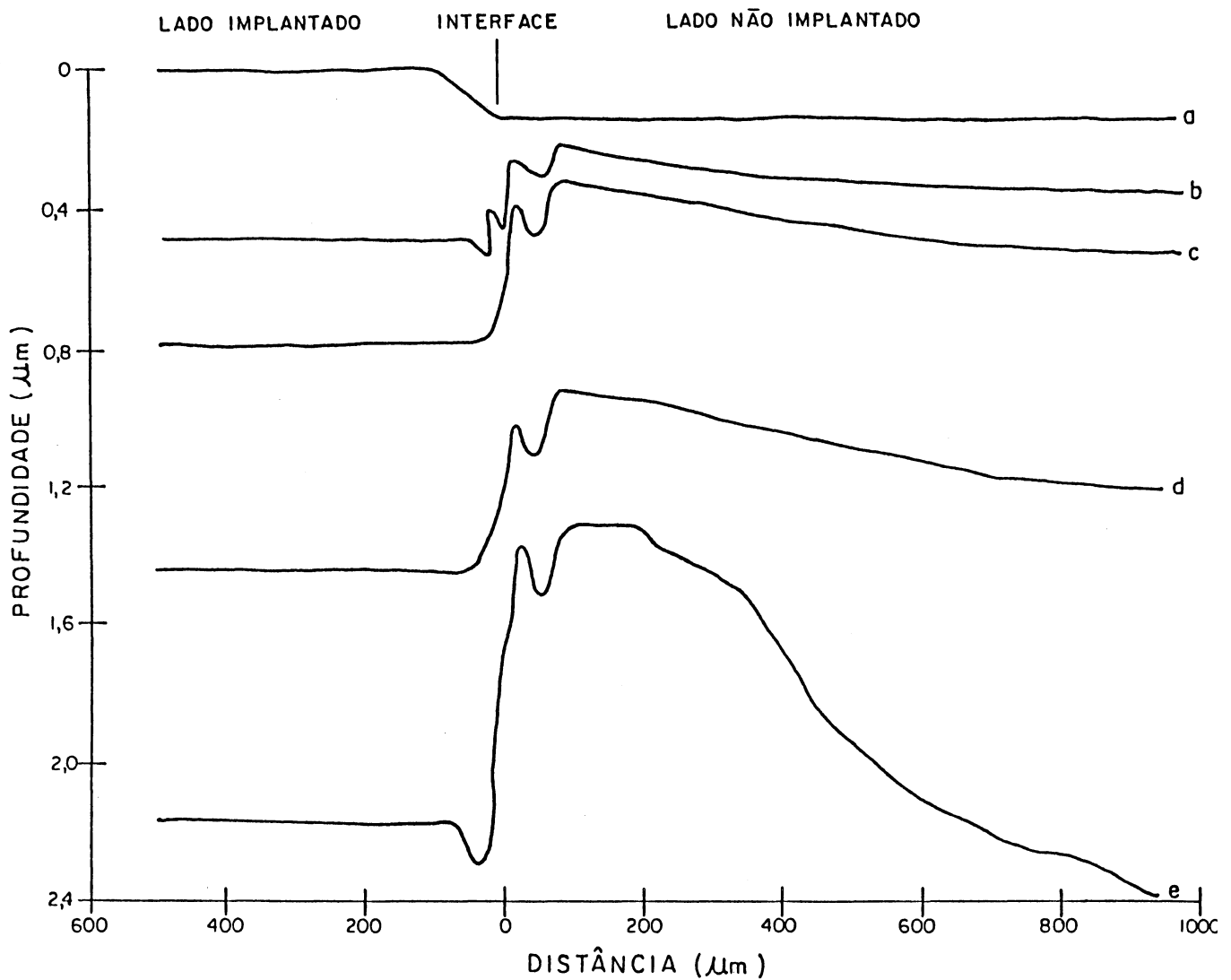
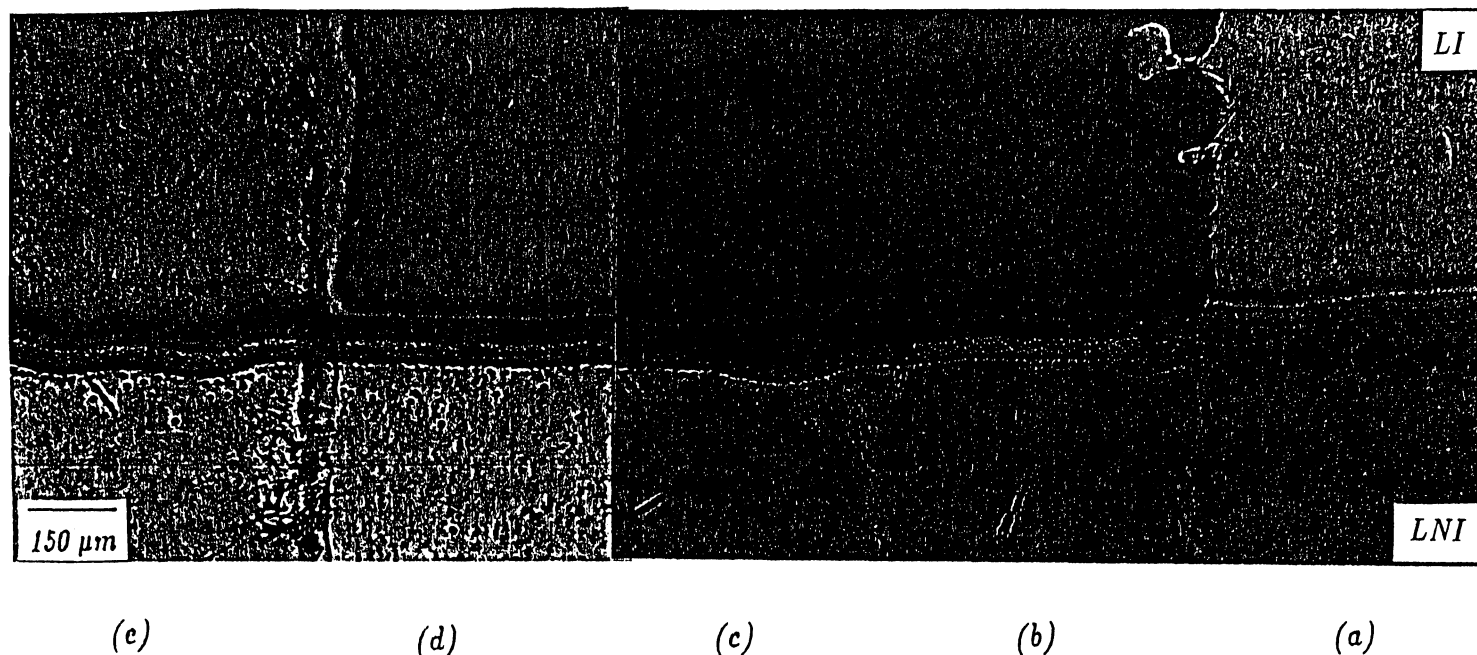


Figura 18: Evolução do perfil da fronteira de uma amostra "as-implanted" de dose  $1.8 \cdot 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$  - 200 keV submetida ao ataque químico em solução segundo Secco D'Aragona ( $\lambda = 0.5893 \mu\text{m}$ ). Tempos de ataque: (a) 0 s, (b) 15 s, (c) 30 s, (d) 60 s e (e) 135 s.  
Precisão :  $\pm 0.03 \mu\text{m}$

### 5.2.2. Amostras tratadas termicamente e submetidas a ataque químico

As amostras tratadas termicamente também sofreram ataques químicos sequenciais. A figura 19 mostra a evolução da interface entre a região implantada e a região não implantada



*Figura 19: MOR de uma amostra de dose  $1.8 \cdot 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$  - 200 keV, tratada termicamente à  $1300^\circ\text{C}$  por 5 h e submetida à solução de ataque químico segundo Secco D'Aragona. Região (a) - 0 s; Região (b) - 15 s; Região (c) - 30 s; Região (d) - 60 s; Região (e) - 135 s.*

em função do tempo de ataque químico.

Ao longo da fronteira aparece um padrão característico de cores assim como bandas de figuras de ataque reentrantes ("etch pits") e figuras de ataque salientes ("etch hillocks") (ver figura 30, seção 6.3.2.3). Essas bandas estendem-se além da região implantada, indo em direção ao interior da região não implantada e acompanhando as mudanças de direção da fronteira, aparentando não apresentar nenhuma preferência por qualquer direção cristalográfica.

Com o aumento do tempo de ataque químico, pode-se notar que o padrão de cores varia até sumir e que os etch pits e os etch hillocks tornam-se mais pronunciados. Quando o padrão de cores desaparece, etch pits são revelados na fronteira e na região implantada, mas em menor densidade nesta última. Observa-se também que ao longo de toda a região não implantada, surgem etch hillocks iguais aos existentes na fronteira, ao contrário das amostras "as-implanted" onde o ataque químico não revelou nenhum "pit".

A figura 20 mostra a evolução do perfil da fronteira entre a região implantada e a região não implantada em função do tempo de ataque químico.

Observa-se que com pouco tempo de ataque químico, surge um padrão de dissolução na região de fronteira. Este padrão se estende para dentro da região não implantada e possui uma largura de 100 a 250  $\mu\text{m}$  aproximadamente variando conforme a amostra. Analogamente ao que se observa nas amostras "as-implanted", ele se acentua com o aumento do tempo de ataque químico.

A forma do padrão de dissolução parece estar relacionada à presença dos etch pits e etch hillocks. São comuns em todas as amostras analisadas a presença de um "platô" correspondente à presença de etch pits e etch hillocks que surgem aos 15 s de ataque químico e que progressivamente se transforma em um vale com o aumento do tempo de ataque químico.

Em relação à dissolução do lado não implantado junto à fronteira, ele apresenta uma pequena inclinação que é mais pronunciada quanto maior for o tempo de ataque químico. Ao contrário das amostras "as-implanted", esta região é mais solúvel do que a região não implantada mais afastada da fronteira. Nas amostras tratadas termicamente, a largura desta região assim como a diferença de solubilidade são menores do que nas amostras as-implanted. Em contraposição, a dissolução ao longo de toda a região implantada é homogênea.

Por último cabe ressaltar que nos primeiros 60 s de ataque químico, a velocidade de dissolução da região implantada foi menor do que a da região não implantada.

Foram feitos ataques químicos com outras soluções (solução segundo Write-Jenkins) e que revelaram as mesmas estruturas tanto nas amostras "as-implanted" como nas amostras tratadas termicamente.

### 5.3. Experiências Complementares

#### 5.3.1. Identificação das figuras de ataque

Quando as amostras tratadas termicamente são atacadas quimicamente, surgem dois tipos de figuras de ataque na fronteira: reentrantes ("etch pits") e salientes ("etch hillocks"). Com o objetivo de determinarmos a que fenômenos microestruturais estão relacionados,

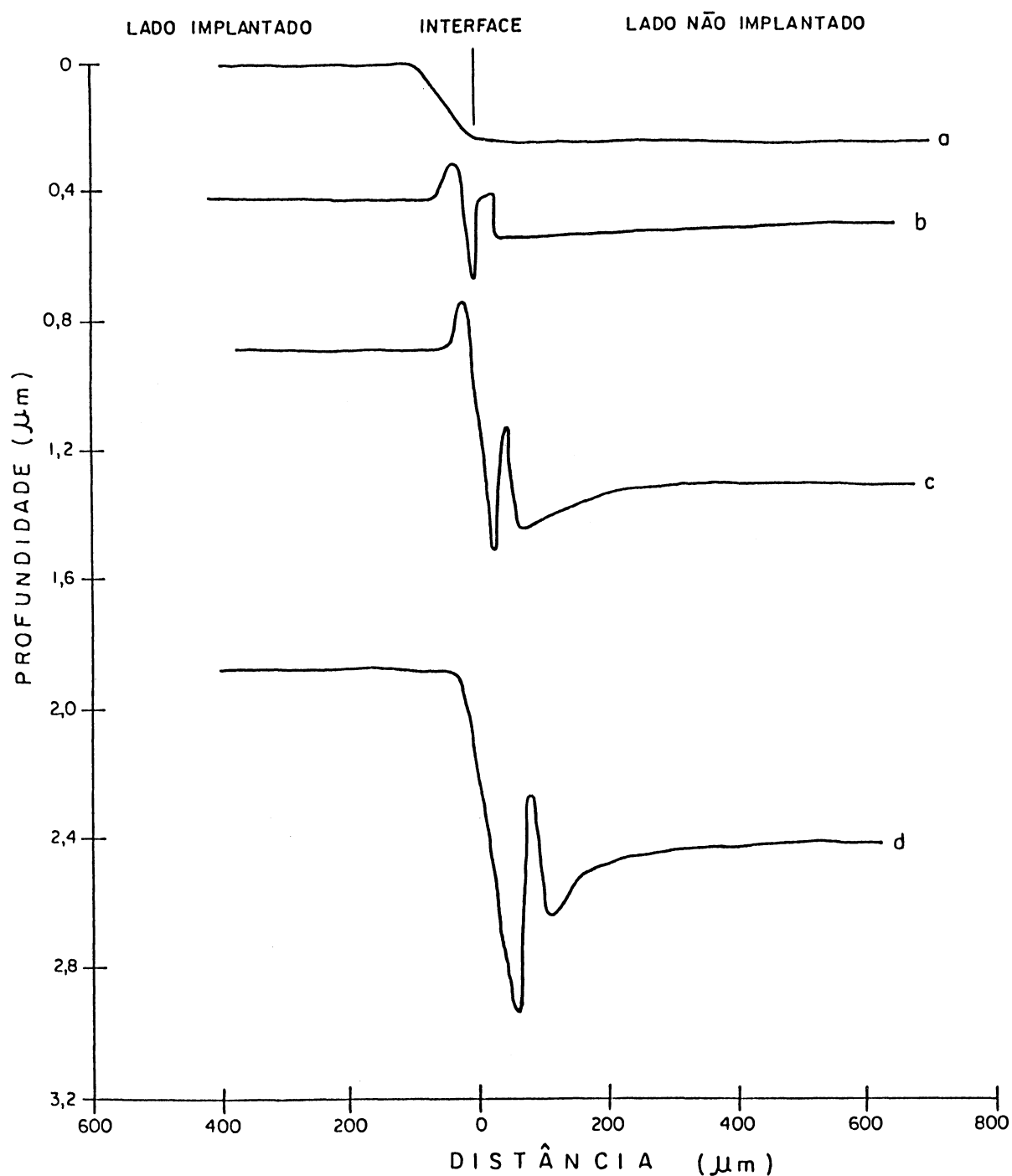


Figura 20: Evolução do perfil de dissolução de uma amostra de dose  $1.8 \cdot 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$  - 200 keV tratada termicamente à  $1300^\circ\text{C}$  por 5 h e atacada quimicamente pela solução segundo Secco D'Aragona ( $\lambda = 0.5893 \mu\text{m}$ ). Tempos de ataque: (a) 0 s, (b) 30, (c) 60 s e (d) 135 s.

Precisão :  $\pm 0.03 \mu\text{m}$

realizou-se a seguinte experiência: um pedaço de Si(100) foi retirado da região não implantada de uma amostra tratada térmicamente. Esta amostra foi aquecida até a temperatura de  $\sim 600^{\circ}\text{C}$  e sofreu várias indentações Vickers com uma carga de 50 gf durante 1:30 min. com o aparelho mostrado na figura 21. Após as indentações, a amostra sofreu tratamento térmico por 1:30 h à mesma temperatura em presença do ar.

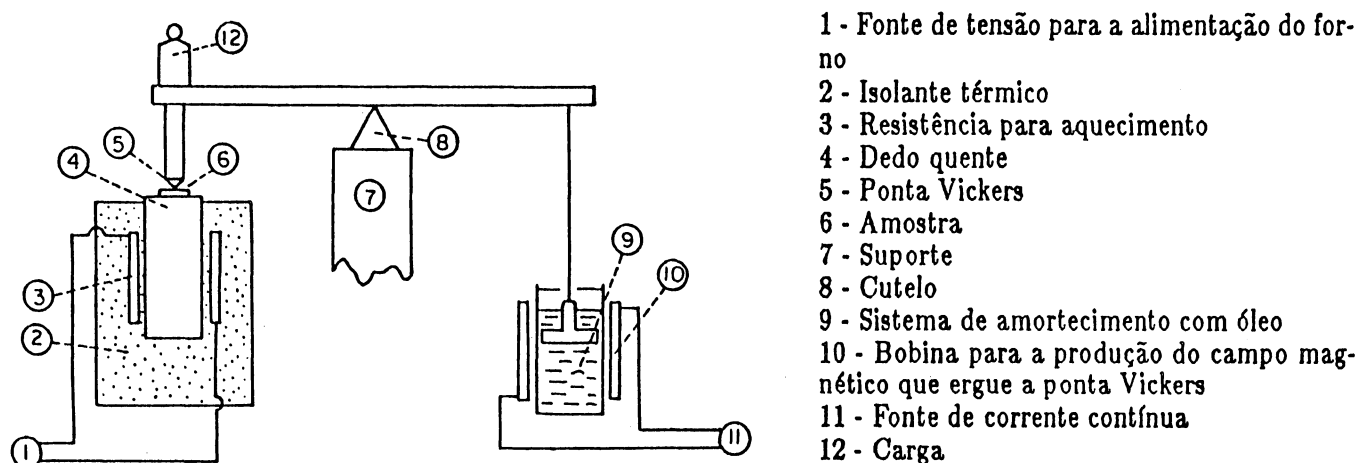


Figura 21: Montagem experimental usado para a indentação [52].

À esta temperatura o Si apresenta plasticidade, o que significa que ao redor da indentação foram produzidas discordâncias. O tratamento térmico posterior fez com que as discordâncias se movessem. Em seguida, diferentes regiões da amostra sofreram diferentes tempos de ataque químico segundo Secco D'Aragona. A figura 22 apresenta a região ao redor da indentação revelada por ataque químico.

Das observações efetuadas, nota-se que:

- ao redor das indentações surgem fileiras ("pile-ups") de discordâncias nas direções  $\langle 110 \rangle$  e são reveladas pelo ataque químico como etch pits.
- aos 3 min. de ataque químico, surgem etch hillocks e etch pits espalhados pela superfície da amostra. Quanto aos etch hillocks, apesar de serem salientes, apresentam uma estrutura interna e parecem estar alinhados em grupos na direções  $\langle 110 \rangle$ . Quanto aos etch pits, eles são análogos em forma e tamanho aos etch pits correspondentes às discordâncias e alguns estão alinhados na direções  $\langle 100 \rangle$  em pares ou em grupos de três.



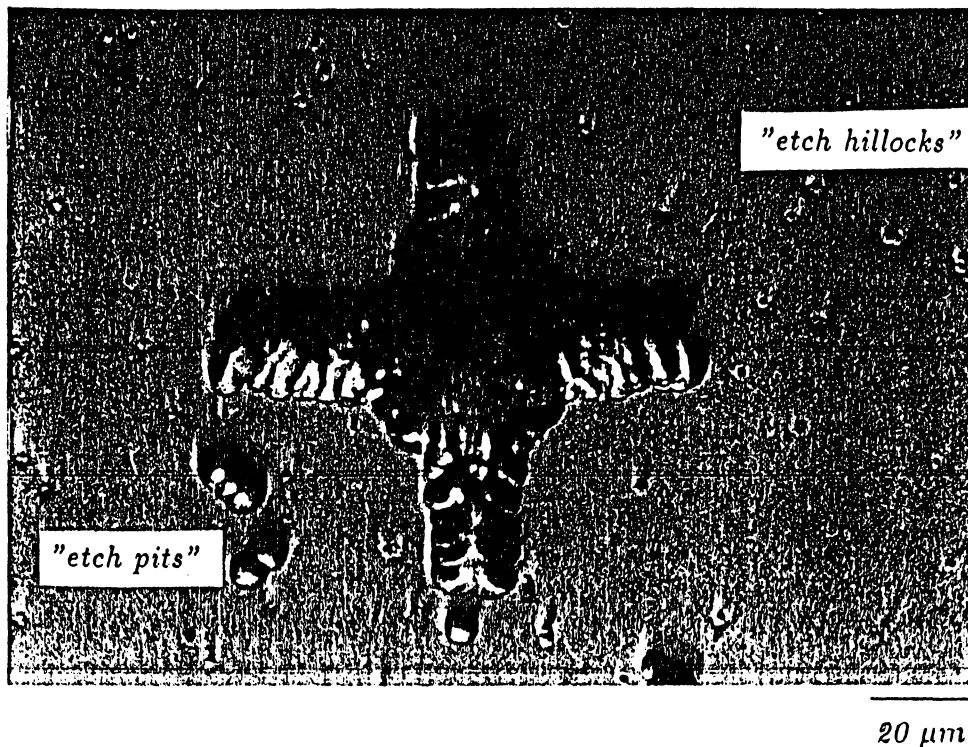


Figura 22: Amostra de Si(100) indentada e atacada 7 min. pela solução segundo Secco D'Aragona.

- c. com o aumento do tempo de ataque químico, os etch pits aumentam de tamanho e tornam-se mais profundos enquanto os etch hillocks transformam-se em etch pits rasos ("shallow etch pits").

### 5.3.2. Ataque químico em solução de KOH

A figura 23 mostra uma amostra tratada termicamente submetida a um ataque químico em uma solução de KOH à temperatura de 50°C por 8 min. e posteriormente a um banho parcial em HF (48-51 %).

A solução de KOH possui a característica de não atacar o  $\text{SiO}_2$ . Portanto o padrão de cores que é visto no lado esquerdo superior de cada foto é a própria camada de  $\text{SiO}_2$ , uma vez que a camada superficial de Si foi removida. Este padrão de cores é análogo ao encontrado nas amostras tratadas termicamente e atacadas quimicamente. A parte inferior foi atacada com HF (48-51 %), provocando a remoção da camada enterrada de  $\text{SiO}_2$ .

Observa-se o ataque químico revelou uma estrutura na fronteira entre as regiões

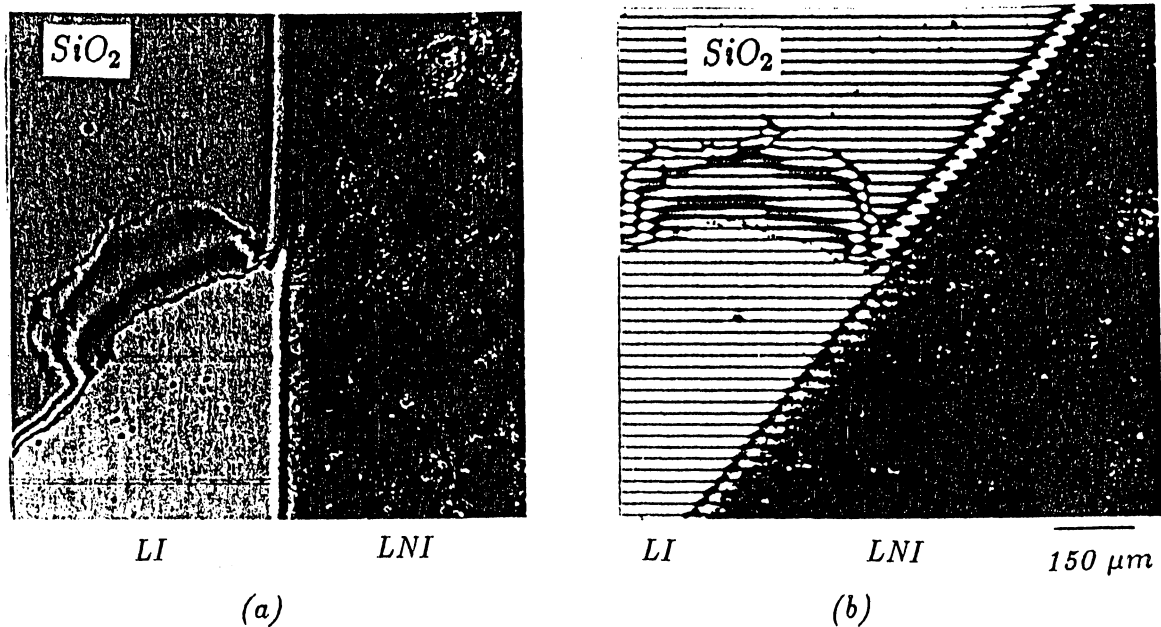


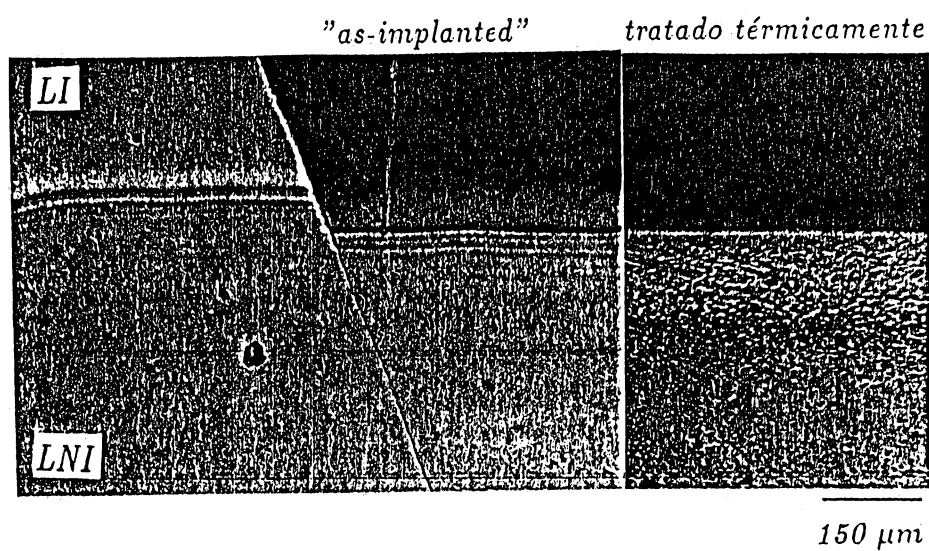
Figura 23: (a) MOR de uma amostra com dose de  $1.8 \cdot 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$  - 200 keV, tratada termicamente à  $1300^\circ\text{C}$  por 5 h e submetida ao ataque químico da solução de KOH e (b) MOI da mesma amostra ( $\lambda = 0.5893 \mu\text{m}$ ). A parte inferior sofreu um banho em HF (48-51 %).

implantada e não implantada e que é a mesma revelada pela solução segundo Secco D'Aragona. O banho de HF alterou essa estrutura (veja o padrão de interferência da figura 23b na região de fronteira) indicando provavelmente a presença de  $\text{SiO}_2$  ou de seu composto  $\text{SiO}_x$  ( $x \leq 2$ ). A região não implantada apresentou-se totalmente danificada quando atacada quimicamente.

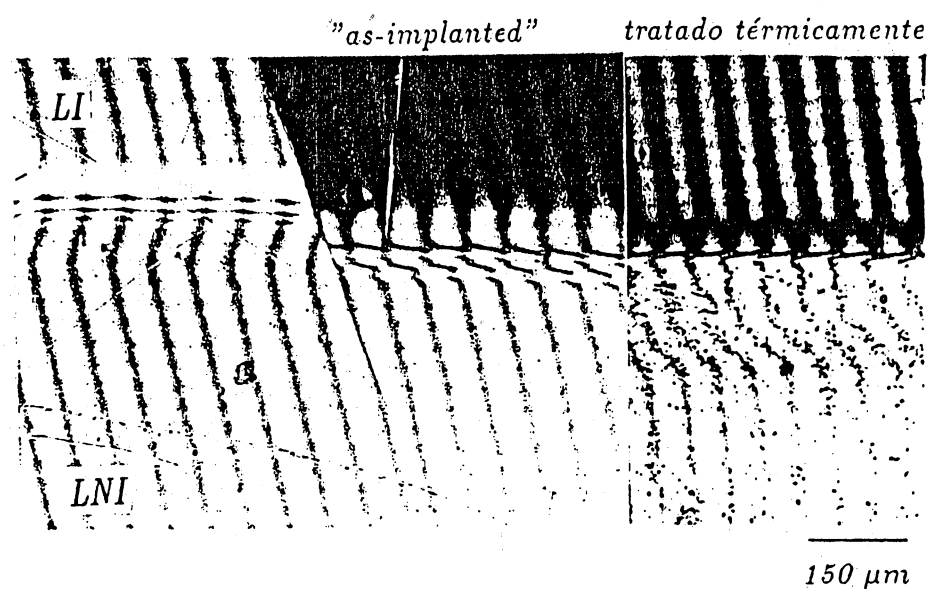
### 5.3.3. Tratamento térmico

A figura 24 apresenta uma amostra  $3.3 \cdot 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$  - 200 keV "as-implanted" e uma amostra de mesma dose e energia, mas tratada termicamente à temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  por 20 h em vácuo ( $10^{-3}$  mm de Hg) e atacadas quimicamente durante 30 s pela solução segundo Secco D'Aragona.

As amostras observadas anteriormente (figura 19) foram tratadas termicamente à temperatura de  $1300^\circ\text{C}$  por 5 h enquanto estas sofreram um tratamento térmico a uma temperatura mais baixa mas por um tempo maior. Observa-se quando são comparadas



(a)



(b)

Figura 24: (a) MOR de uma amostra  $3.3 \cdot 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$  - 200 keV "as-implanted" e posteriormente tratada térmicamente à  $1000^\circ\text{C}$  por 20 h em vácuo e atacadas quimicamente 30 s pela solução segundo Secco. (b) MOI da mesma amostra ( $\lambda = 0.5461 \mu\text{m}$ ).

entre si que as fronteiras destas amostras são mais largas e se estendem mais para dentro da região não implantada. Também elas são menos definidas pelo ataque químico com o tempo de 30 s.

Realizamos o mesmo tratamento térmico para uma amostra de dose  $1.8 \cdot 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$  e os resultados foram idênticos.

#### 5.3.4. Medida da taxa de ataque químico

Em relação à solução de ataque químico, fizemos algumas experiências com o objetivo de conhecer a variação da taxa de ataque da solução em função do seu tempo de vida e em função da procedência do ácido fluorídrico. A taxa de ataque foi medida conforme o procedimento já descrito na seção 4.2.2.3 do capítulo anterior.

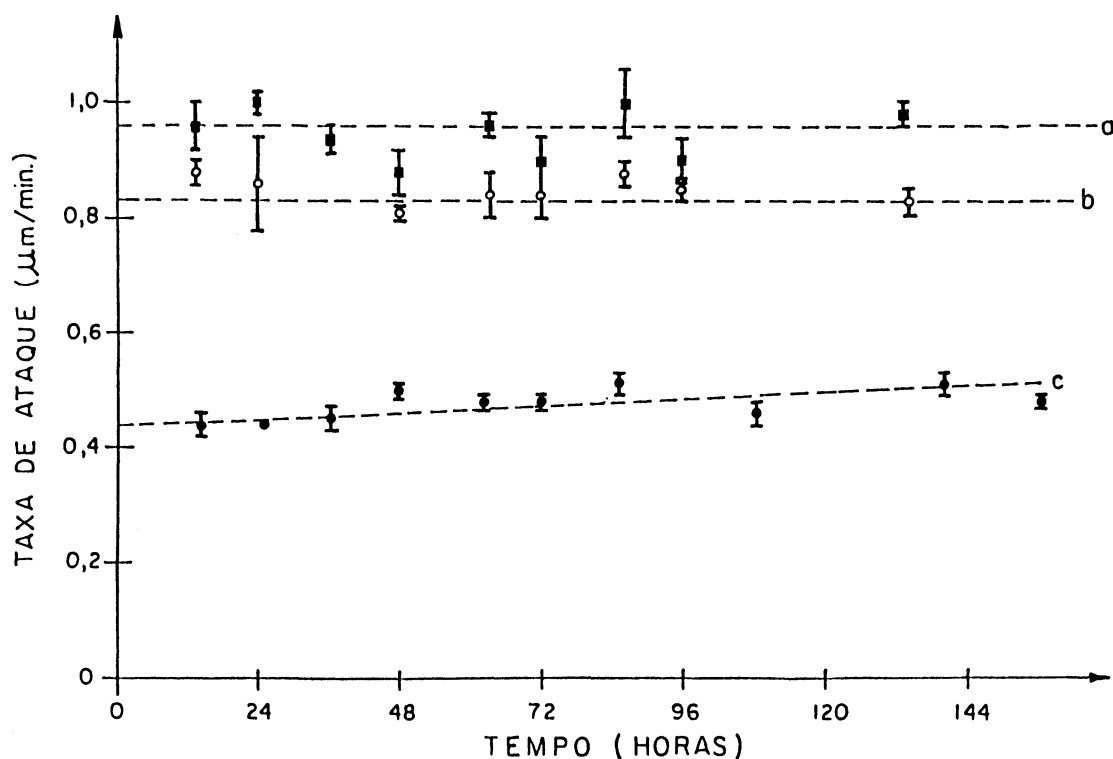


Figura 25: Variação da taxa de ataque das soluções segundo Secco D'Aragona em função do tempo de vida da solução. Solução (a) com HF (48-51 %) da marca Reagen; Solução (b) com HF (50 %) da marca Reaclif; Solução (c) com HF (40 %) da marca Reaclif.

Temperatura:  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ .

A figura 25 mostra a variação da taxa de ataque das soluções em função do seu tempo de vida. Observa-se que houve variação na taxa absoluta de ataque de uma solução em relação á outra, mas as taxas de ataque de todas as soluções permaneceram praticamente constantes até pelo menos o sexto dia de vida de cada solução . Esta última observação nos garante que uma vez preparada a solução de ataque químico, ela poderá usada até o sexto dia independente da marca do ácido fluorídrico utilizado ou de sua concentração ( que é o maior tempo de vida útil de nossas soluções). Por outro lado, a primeira observação nos indica que para a obtenção de soluções que possuam as mesmas taxas de ataque, deve-se prestar atenção quanto à concentração do ácido fluorídrico utilizado. As soluções (a) e (b) possuíam a mesma concentração e apresentaram taxas de ataque próximas cuja diferença se deve provavelmente às características de procedência dos ácidos.

## CAPÍTULO VI. DISCUSSÃO

### 6.1. Observações por MOR

Ao implantarmos íons nos materiais, estamos produzindo modificações nas suas propriedades. Em nosso caso particular, essas modificações são de natureza mecânica (defeitos e tensões), de natureza química (o próprio íon implantado) e de natureza ótica (diferentes cores). Elas são mais evidenciadas quanto maior for a dose implantada.

Em nossas amostras, observamos que existe uma alteração na cor da região implantada quando é feito tratamento térmico à alta temperatura. Diversos autores estudaram a existência de cores em amostras implantadas.

Csepregi et al. [53] implantaram  $P^+$  em Si e notaram que ocorria a formação de bandas de cores sobre a superfície implantada. Estas bandas eram dependentes da espessura de uma camada cristalina que se formava junto à superfície e sobre uma camada danificada provocada pela implantação. Seidel et al. [54], usando técnicas como RBS, TEM e refletividade ótica, sugeriram que o efeito das cores era devido à interferência ótica entre a camada cristalina superior e a camada amorfa de Si. Gradientes térmicos ocorridos durante a implantação causariam variações nas espessuras das camadas, o que devido ao processo de interferência resultaria em diferentes cores. Beanland [55] propôs que as cores são mais intensas quando as interfaces são abruptas. Interfaces não muito abruptas resultam em cores difusas.

Bunker et al. [56] estudaram o processo de formação de cores em amostras SIMOX. Eles propuseram um modelo em multicamadas que calculava o padrão de interferência resultante das amostras SIMOX. Em amostras tratadas termicamente, o modelo era simples compondo-se apenas de 3 camadas, o que já não ocorria para amostras "as-implanted". Nestas, devido às camadas superior e inferior de Si apresentarem-se danificadas e com a presença de oxigênio, o modelo constitui-se de inúmeras camadas com índice de refração diferentes. Seus resultados concordaram com observações experimentais obtidas por refletância ótica, TEM e SIMS.

Assim, em amostras SIMOX, as cores parecem ser devidas à interferência entre a camada superior de Si e a camada enterrada de  $SiO_2$ . Diferentes cores estariam relacionadas

às variações na espessura das camadas de Si e/ou  $\text{SiO}_2$ . Nas amostras "as-implanted", as interfaces não são abruptas, ocasionando cores pálidas. Por outro lado, nas amostras tratadas termicamente as interfaces são mais abruptas ocasionando cores mais intensas.

O padrão de distribuição de cores nas amostras tratadas termicamente é então devido à gradientes de temperatura que ocorrem na superfície da amostra durante a implantação, provocando variações nas espessuras das camadas de Si e/ou  $\text{SiO}_2$  [21].

Giles [57] propôs que as cores na fronteira seriam devidas à variações na espessura da camada superior de Si na fronteira da região implantada. Seu modelo é exemplificado pela figura 26. Esta última observação nos parece reforçada pela figura 27 onde a amostra foi atacada 30 s em HF (50 %). Junto à borda da amostra existe um degrau decorrente da dissolução da camada de  $\text{SiO}_2$  pelo HF. Este degrau aparece onde começa o padrão de cores.

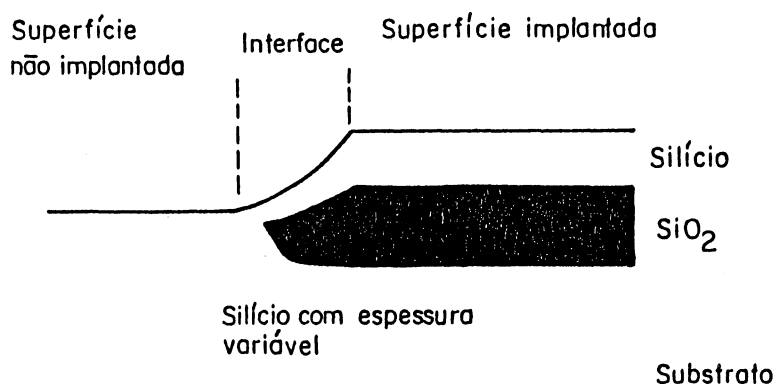


Figura 26: Variação da camada superior de Si na região de fronteira [57].

## 6.2. Observações por MOI

O uso da MOI teve por objetivo determinar a topografia da superfície do material implantado. No nosso caso, como a espessura da camada superior de Si é muito pequena, devemos ter certeza de que a reflexão da luz incidente se dê na superfície e não no interior deste. Giles [57] mostrou, através da metalização da superfície das amostras, que a reflexão ocorre realmente na superfície. Isto garante que as observações feitas por MOI representam realmente a topografia da superfície da amostra.

### 6.2.1. Inchamento da região implantada

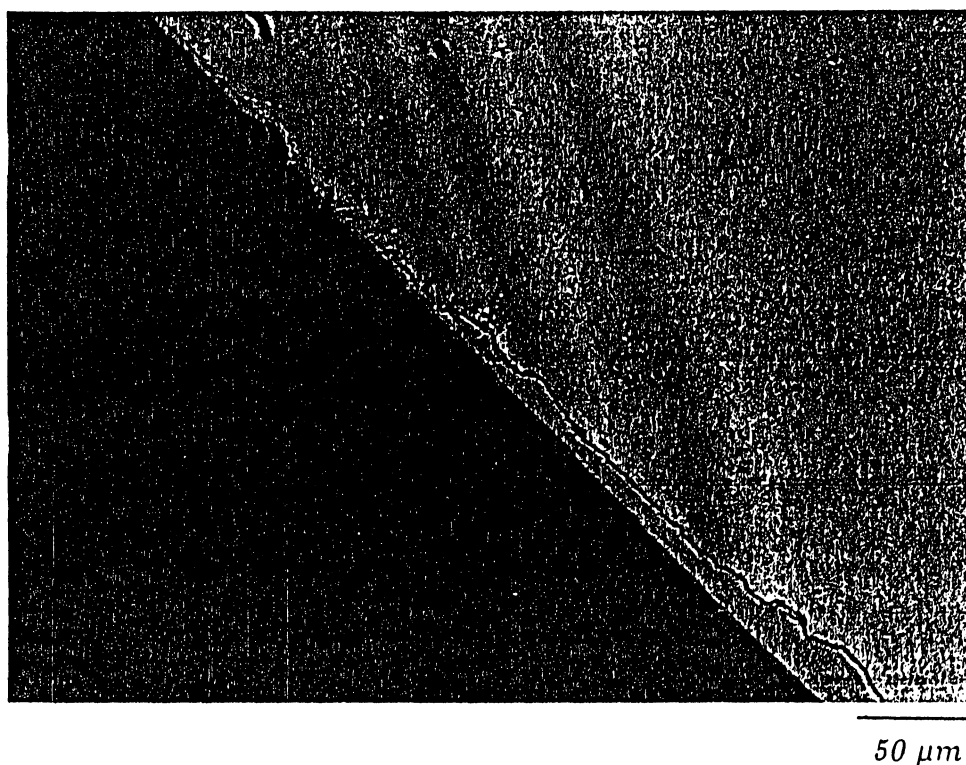


Figura 27: Amostra tratada termicamente e submetida a 30 s em HF (50%)

Ao analisarmos nossas amostras por MOI, percebemos que a região implantada apresentou um inchamento em relação à região não implantada. Dois fatores contribuem para isto: a formação da camada de  $\text{SiO}_2$  e os defeitos provocados pela implantação.

Como vimos na seção 1.5, acima de uma dose crítica  $\phi_c = 1.6 \cdot 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ , a camada de  $\text{SiO}_2$  formada durante a implantação é contínua [12]. Giles [57] mediu a altura dos degraus para diferentes doses e constatou que para doses iguais a  $0.6$  e  $0.7 \cdot 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$  o degrau é imperceptível através de medidas por MOI e para doses acima de  $1.8 \cdot 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ , o degrau cresce com a dose. Isto indica que para doses acima da dose crítica ocorre o inchamento. Consequentemente, o principal fator que nos parece ser responsável pelo inchamento é a formação da camada de  $\text{SiO}_2$ . Este argumento é reforçado por dois motivos: as doses implantadas são altas e o volume da molécula de  $\text{SiO}_2$  é 2.2 vezes maior que o volume do átomo de Si [22]. Portanto, à medida que a camada de  $\text{SiO}_2$  vai sendo formada durante a implantação, vai crescendo o inchamento da região implantada. É esperado também que com o tratamento térmico à alta temperatura, ocorra a dissolução



dos precipitados de  $SiO_2$  existentes e a incorporação destes na camada de  $SiO_2$  (seção 1.7.1). Consequentemente, a camada de  $SiO_2$  cresce e há um aumento do degrau. Em nossas amostras, para uma dose de  $1.8 \cdot 10^{18} O^+ / cm^2$ -200 keV, as amostras "as-implanted" apresentaram degraus de  $0.15 \mu m$  e para as amostras tratadas termicamente á  $1300^\circ C$  por 5 h, os degraus foram de  $0.16$ - $0.25 \mu m$ .

As medidas das variações do degrau ao longo da fronteira das amostras "as-implanted" e das amostras tratadas termicamente revelaram que enquanto nas amostras "as-implanted" a variação do degrau está dentro do nosso limite de erro experimental, nas amostras tratadas termicamente o degrau variou consideravelmente. Também é interessante notar que existe uma correlação entre a altura do degrau e a cor da região implantada.

Harbeke et al. [21], usando uma técnica denominada de LST (Elastic Light Scattering Topography), determinou que nas amostras SIMOX "as-implanted", a distribuição dos danos produzidos pela implantação e/ou deformação na região implantada não é uniforme. Isto é devido a que o feixe de íons incide sobre a amostra e aquece-a. Consequentemente surge um gradiente térmico onde a temperatura é maior no centro da amostra, existindo assim um tratamento térmico "in situ" mais eficaz do que na borda da região implantada. Também outras causas para a presença de heterogeneidades podem ser além da temperatura, o channeling ou variações de dose ao longo da amostra. Possivelmente estas heterogeneidades presentes nas amostras "as-implanted" provoquem variações nas espessuras das camadas de Si e/ou  $SiO_2$  após o tratamento térmico, produzindo assim cores diferentes sobre a superfície da amostra.

### 6.3. Amostras Atacadas Quimicamente

Nesta seção discutiremos os resultados obtidos através do ataque químico tanto das amostras "as-implanted" como das amostras tratadas termicamente.

#### 6.3.1. Padrões de Cores

Observamos que as amostras tratadas termicamente apresentaram um padrão de cores na região de fronteira e que este variava quando a amostra era atacada quimicamente (seção 5.2). O que pode explicar este fato é a presença da camada de  $SiO_2$ . Na figura 23 vimos a própria camada de  $SiO_2$  sem a camada superficial de Si. Ela apresenta as

mesmas cores que observamos nas amostras atacadas quimicamente. Neste caso, as cores são devidas provavelmente a um efeito de interferência do tipo filme fino. Assim, as cores variam porque quando atacamos quimicamente a amostra, estamos variando a espessura da camada de  $SiO_2$ .

### 6.3.2. A fronteira da região implantada

É nossa opinião que diversas observações já apresentadas no capítulo 5 podem ser explicadas através de 4 mecanismos que podem ocorrer conjuntamente ou independentemente e que são o mascaramento, a difusão dos íons de oxigênio, defeitos e precipitados de  $SiO_2$  e tensões .

#### 6.3.2.1. Mascaramento

Ao analisarmos nossas amostras, notamos dois aspectos: em uma escala de centenas de microns, a largura da fronteira revelada por ataque químico tanto nas amostras "as-implanted" como nas amostras tratadas térmicamente é constante, acompanhando o contorno da região implantada e não apresentando nenhuma sensibilidade quanto à variação da direção cristalina. Em uma escala menor, a largura da fronteira varia em função da direção do contorno da máscara de implantação . Isto é ilustrado na figura 28.

Quando as amostras foram implantadas, a máscara (de Si) ficava a uma distância de 3 cm da amostra (figura 29) [58]. Esta distância é suficiente para que se qualquer tipo de interação eletrostática ou de outra natureza do íon incidente com a borda da máscara produzir um desvio de  $1^\circ$  de sua direção original, ele sofrerá um desvio de  $\sim 300 \mu m$  de sua posição original. Esta distância é da mesma ordem de grandeza do que a largura de nosso padrão de dissolução .

Amostras de Si(100) foram implantadas no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul com uma dose de  $5 \cdot 10^{17} O^+ / cm^2 - 200 keV$ , variando-se a distância da máscara de 1 a 3 cm em relação à superfície da amostra durante a implantação . Um ataque químico posterior não revelou nenhuma estrutura na fronteira da região implantada. Isto se deve ao fato de tanto a dose implantada como a temperatura durante a implantação não foram altas o suficiente para reproduzirem as condições de implantação realizadas na Universidade de Surrey.

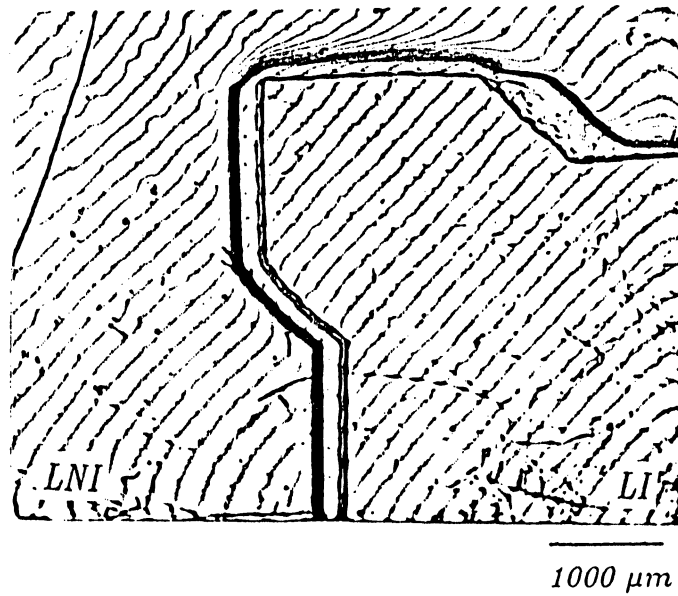


Figura 28: MOI de uma amostra "as-implanted" de dose  $1.8 \cdot 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$  - 200 keV submetida a 4 min. de ataque químico Secco mostrando o contorno da máscara de implantação

#### 6.3.2.2. Difusão

Todas as nossas amostras sofreram um tratamento térmico, seja durante a implantação ou o próprio tratamento térmico posterior. Em processos desta natureza, é interessante analisarmos a difusão que o íon de oxigênio sofreu.

De uma forma simples, podemos considerar o caso em que a concentração de oxigênio  $C_S$  na região implantada é constante durante o processo de implantação ou durante o tratamento térmico. Também devemos levar em conta a concentração dos oxigênios intersticiais  $C_O$  presentes na rede no lado não implantado. Em tal situação, a concentração dos íons de oxigênio  $C$  no lado não implantado devido a difusão será dada por [59]:

$$\frac{C_S - C}{C_S - C_O} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right) \quad (6.1)$$

onde  $D$  é o coeficiente de difusão,  $x$  é a distância dentro do lado não implantado a partir da fronteira,  $t$  é o tempo de tratamento térmico e  $\text{erf}$  é a função erro.

Neuman et al [60] estudaram o processo de oxidação do Si e obtiveram uma expressão para o coeficiente de difusão do oxigênio no Si em função da temperatura:

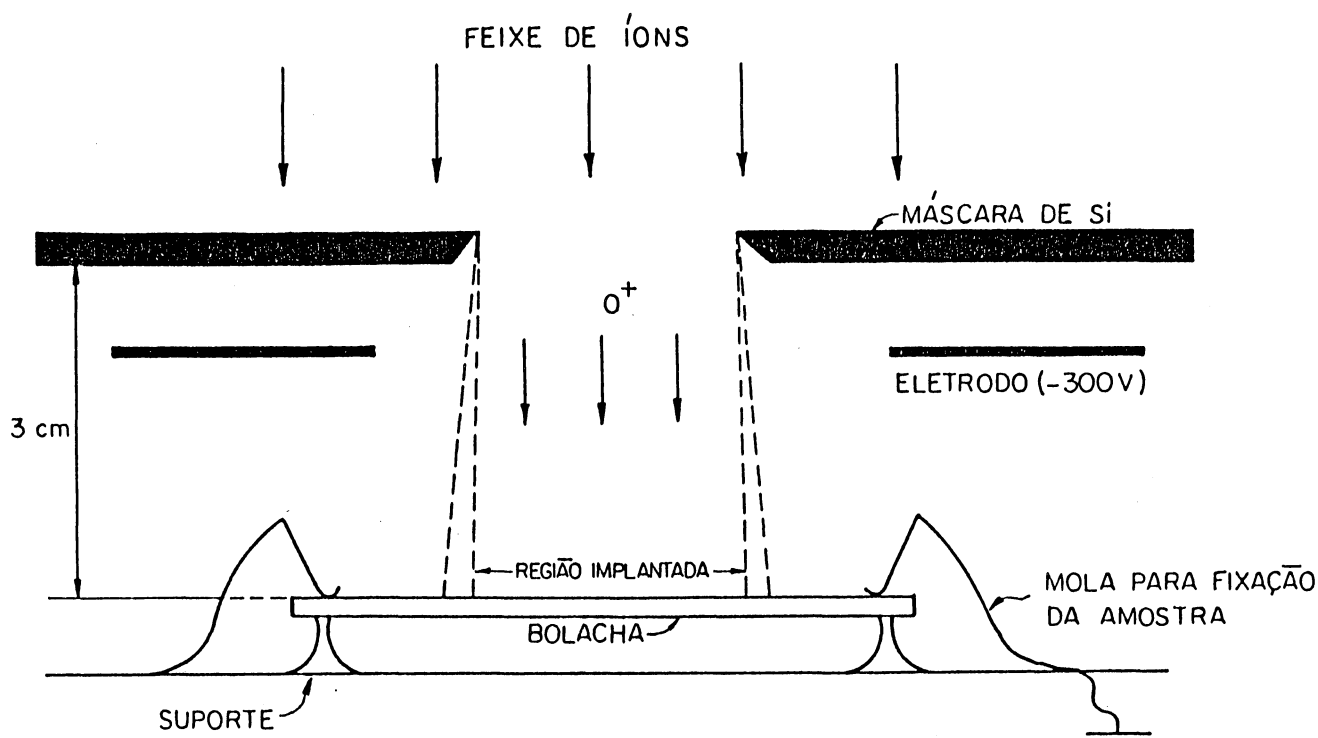


Figura 29: Esquema mostrando a posição da amostra e da máscara durante a implantação.

$$D = 0.02 \exp(-2.42 \text{ eV}/kT) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (6.2)$$

O valor para  $C_S$  pode ser considerado a própria concentração do oxigênio no composto  $\text{SiO}_2$  e que é  $4.6 \cdot 10^{22} \text{ O/cm}^3$  [6]. O valor para  $C_O$  é  $\sim 10^{18} \text{ O/cm}^3$  [61].

Devemos analisar os três processos térmicos ao qual nossas amostras foram submetidas: o processo de implantação à  $500^\circ\text{C}$  e os tratamentos térmicos à  $1000^\circ\text{C}$  por 20 h e à  $1300^\circ\text{C}$  por 5 h. Podemos estimar um tempo de 5 h para a implantação, uma vez que a corrente do feixe era alta. Os cálculos para a distância  $x$  equivalente à uma concentração  $C$  de  $10^{20} \text{ O/cm}^3$  e utilizando as equações 6.1 e 6.2, resultam em  $0.006 \mu\text{m}$  para o processo de implantação,  $19.1 \mu\text{m}$  para o tratamento térmico à  $1000^\circ\text{C}$  por 20 h e  $82.3 \mu\text{m}$  para o tratamento térmico à  $1300^\circ\text{C}$  por 5 h.

Vemos portanto que a difusão durante a implantação pode ser desprezada mas não durante os tratamentos térmicos. Os valores calculados nestes casos concordam em ordem de grandeza com a expansão da fronteira revelada quimicamente para dentro da região não

implantada (figuras 19 e 24).

Na seção 5.3.3, observamos que a fronteira revelada quimicamente após o tratamento térmico à  $1000^{\circ}\text{C}$  por 20 h (figuras 24) era maior que a das amostras tratadas térmicamente à  $1300^{\circ}\text{C}$  por 5 h (figura 19). Uma análise cuidadosa da figura 24 mostra que o ataque revelou etch hillocks naquela fronteira e que são associados à presença de precipitados de  $\text{SiO}_2$ .

Surge então uma dúvida: se à temperatura mais alta, a difusão não deveria ser mais acentuada, o que não ocorre pois a largura da fronteira revelada quimicamente das amostras tratadas térmicamente à  $1300^{\circ}\text{C}$  é menor do que o das amostras tratadas térmicamente à  $1000^{\circ}\text{C}$ . O que poderia limitar a difusão seria o processo de precipitação do oxigênio formando o  $\text{SiO}_2$  dentro da rede de Si. Como vimos na seção 1.7.1, durante o tratamento térmico ocorre a dissolução dos precipitados de  $\text{SiO}_2$  menores que um raio crítico  $r_c$  (equação 1.7) e a incorporação dos oxigênios aos precipitados de raio maior que o raio crítico. Stoemenos et al. [34], através da implantação de amostras de Si(100) com doses de  $1.5 \cdot 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$  - 200 keV -  $T_i = 700^{\circ}\text{C}$ , mostraram que após tratamento térmico à  $1150^{\circ}\text{C}$  por 2 h a camada superior de Si possuía discordâncias e uma alta densidade de precipitados de  $\text{SiO}_2$ . Tratamentos térmicos à  $1300^{\circ}\text{C}$  por 6 h levaram à dissolução dos precipitados, restando somente as discordâncias.

#### 6.3.2.3. Defeitos e precipitados de $\text{SiO}_2$

Uma observação que fizemos no capítulo anterior (seção 5.2) era a de que nas amostras "as-implanted", o ataque químico não revelou nenhum etch pit ou etch hillock enquanto nas amostras tratadas térmicamente, isto ocorreu. Vamos discutir então a que possíveis fenômenos microestruturais eles podem estar relacionados.

Na seção 5.3.2 do capítulo anterior, concluímos a partir dos resultados do ataque químico da solução de KOH que na fronteira das amostras tratadas térmicamente, deveriam existir precipitados de  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{SiO}_x$  ( $x \leq 2$ ). Este oxigênio pode ser resultado tanto da difusão como do efeito da interação do íon incidente com a borda da máscara de implantação ou uma combinação destes.

Na seção 5.3.3, indentificamos os etch pits como resultados da presença de discordâncias.

Os etch hillocks surgiram após a amostra ser tratada termicamente.

Hu [62] fez tratamentos térmicos em amostras de Si à temperatura de  $1000^{\circ}\text{C}$  por 24 hs em ambiente de argônio. Após um ataque químico Sirtl modificado [63], ele encontrou núcleos de dissolução salientes chamados por ele de "etch mounds" que eram resultado da precipitação do oxigênio existente na rede na forma de precipitados de  $\text{SiO}_2$  acompanhados de pequenos "loops" de discordâncias, ambos causados pelo tratamento térmico. Estes precipitados eram revelados com pouco tempo de ataque químico (20 s).

Em nosso ataque químico, também os etch hillocks foram revelados com pouco tempo de ataque (15 s) e após um tempo de 7 min., eles se transformavam em etch pits rasos, indicando que não sobrevivem a um prolongado tempo de ataque químico. Apesar de usarmos uma solução segundo Secco, que era diferente da solução usada por Hu, podemos afirmar que nossos etch hillocks foram causados por precipitados de  $\text{SiO}_2$  e pequenos "loops" de discordâncias produzidas durante o tratamento térmico.

A figura 30 mostra a região de fronteira da amostra tratada termicamente sujeita a 135 s de ataque químico em uma solução segundo Secco D'Aragona. Como já afirmamos no capítulo anterior (seção 5.2.2), estes etch pits surgiram na fronteira após a remoção da camada de  $\text{SiO}_2$  e se estendiam por toda a região implantada. Ao compararmos com a figura 22 (seção 5.3.1), vemos que os etch pits são idênticos, o que nos possibilita afirmar que estes etch pits correspondem à discordâncias geradas pelo tratamento térmico.

Como citamos na seção 1.6, a origem das discordâncias está relacionada a dois fenômenos: a oxidação interna do Si (via emissão de  $\text{Si}^i$ ) e a presença de tensões na fronteira. Quando a camada de  $\text{SiO}_2$  se forma, os  $\text{Si}^i$  não podem mais migrar para superfície. Estes são então eliminados através da criação de defeitos durante o tratamento térmico [19]. Quanto a geração de discordâncias devido à tensões na fronteira, Vanhellemont et al. [64], através da oxidação de amostras de Si onde foram depositadas filmes de nitreto de silício sobre a sua superfície, mostraram que existe a geração de discordâncias devido às tensões criadas nas bordas do filme durante a oxidação.

#### 6.3.2.4. Tensões

Já discutimos no capítulo 1 que a principal fonte de tensão nas amostras "as-implanted"

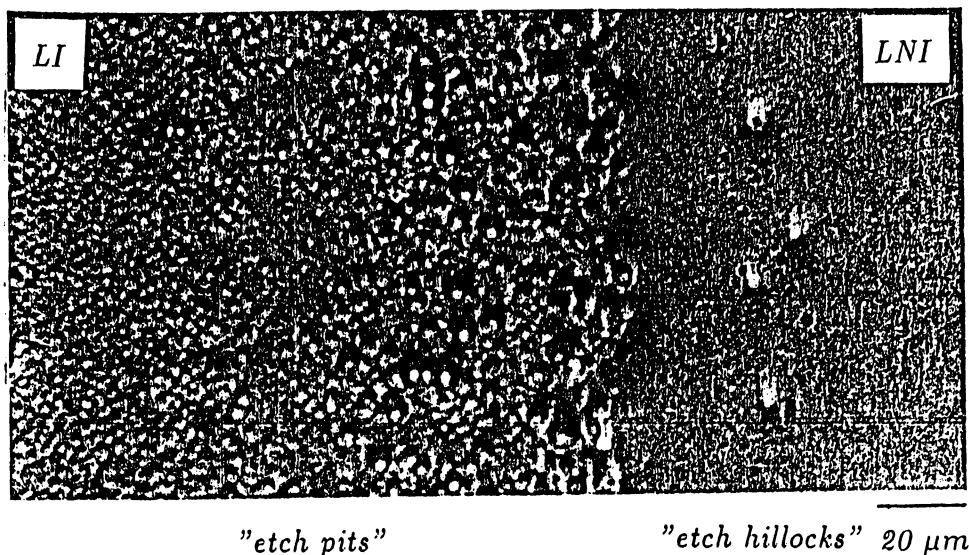


Figura 30: MOR da região de fronteira de uma amostra  $1.8 \cdot 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$  - 200 keV tratada térmicamente à  $1300^\circ\text{C}$  por 5 h e atacada por 135 s pela solução segundo Secco.

é a oxidação do Si que leva à formação da camada de  $\text{SiO}_2$ . Tal camada está sujeita a tensões compressivas e a camada superior de Si e o substrato estão sobre tensões extensivas. Um ponto de nosso interesse é a região de fronteira: como é a distribuição de tensões nesta região?

Miltat [65] desenvolveu um modelo matemático para o cálculo das tensões em fronteiras implantadas. Os seus resultados e a aplicação destes em amostras SIMOX são apresentados no apêndice A. Consideramos uma geometria conforme a figura 34 (apêndice A). A região implantada está sujeita a uma deformação plástica e constante  $\epsilon^P$ . Esta deformação está presente desde a superfície até a uma profundidade de  $0.6 \mu\text{m}$  correspondente à profundidade da superfície inferior da camada de  $\text{SiO}_2$ . As deformações calculadas na região não implantada são apresentadas na figura 31.

Da figura, observamos que:

- as contribuições principais para a distorção da rede provém das componentes  $\epsilon_{xx}$  e  $\epsilon_{zz}$  da deformação.
- estas não variam consideravelmente em função da profundidade (z) em uma região longe da fronteira.

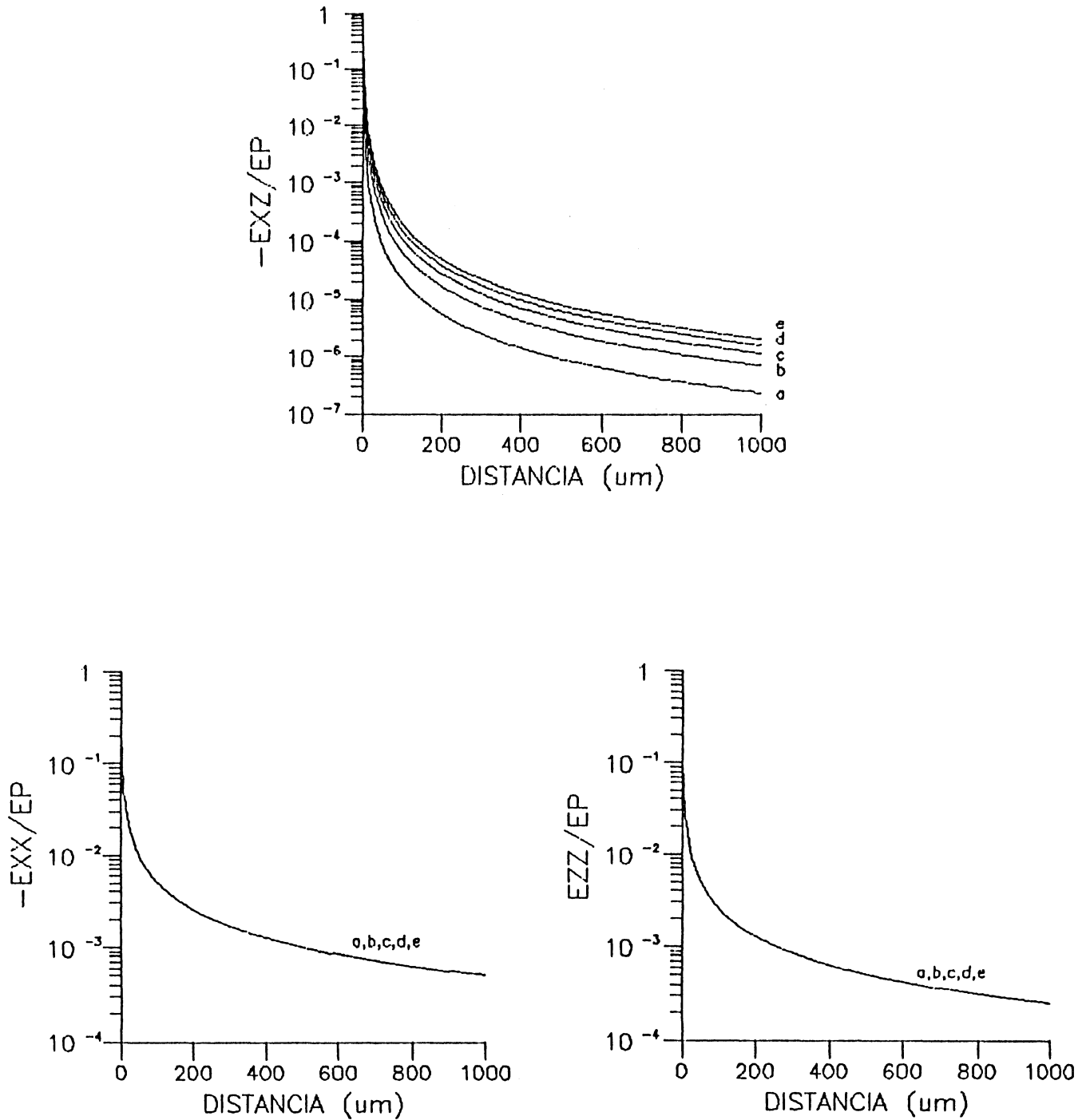


Figura 31: Variações das deformações  $\epsilon_{xz}$ ,  $\epsilon_{xx}$  e  $\epsilon_{zz}$  em função da distância da fronteira no lado não implantado para diferentes profundidades: (a)  $Z=0.15 \mu m$ , (b)  $Z=0.45 \mu m$ , (c)  $Z=0.75 \mu m$ , (d)  $Z=1.05 \mu m$  e (e)  $Z=1.35 \mu m$ .



Tabela 1

Amostra	Deformação	Tensão (kbars)
virgem	0	0
as-implanted	-	-
1100 C	0.007	11.5
1150 C	0.005	8.3
1200 C	0.002	3.3
1250 C	0.001	1.7
1300 C	.0009	1.5
1403 C	0	0

("lamp annealing")

*Tabela 1: Valores da tensão e da deformação na camada superior de Si em função da temperatura de tratamento térmico [28].*

c. dependendo da magnitude de  $\epsilon^P$ , as deformações podem ser apreciáveis mesmo a uma distância longe da fronteira.

Em nossas amostras "as-implanted", a temperatura de implantação ( $600^\circ\text{C}$ ) não é suficiente para aliviar as tensões existentes na fronteira [19]. Portanto, à medida que a camada de  $\text{SiO}_2$  se forma durante a implantação, importantes tensões são ali desenvolvidas.

Olego et al. [28], usando espalhamento Raman, mediram as tensões existentes na camada superior de Si em função da temperatura de tratamento térmico. As amostras foram implantadas com doses de  $1.8 \cdot 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$  - 160 keV à temperatura de  $560^\circ\text{C}$  e sofreram tratamento térmico por 3 h em atmosfera de argônio em diferentes temperaturas. Os resultados são mostrados na Tabela 1. As tensões são de natureza extensiva e decrescem com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Na seção 5.2.1 do capítulo anterior, observamos quanto à dissolução do lado não implantado que nas amostras "as-implanted", a região mais próxima à fronteira era menos solúvel que a região mais distante, provocando uma inclinação da superfície que se acentuava com o aumento do tempo de ataque químico. Já nas amostras tratadas termicamente, a região mais próxima à fronteira era mais solúvel que a região mais distante, provocando uma inclinação da superfície inversa à das amostras "as-implanted", mas menor

em intensidade e em alcance. É interessante salientar que essas diferenças de solubilidade estendem-se até regiões distantes da fronteira:  $\sim 1000\mu m$  para as amostras "as-implanted" e  $\sim 400\mu m$  para as amostras tratadas termicamente, indicando existir um efeito de longo alcance.

Uma possível explicação é que o ataque químico seja sensível às tensões existentes no lado não implantado.

A dissolução de um cristal ocorre em dois estágios: em um primeiro momento ocorre a formação de um núcleo microscópico de dissolução. Se este núcleo possuir um raio maior que um raio crítico  $r_c$ , ele crescerá através da remoção dos átomos presentes nos degraus (figura 5). Diversos fatores tais como a adsorção de impurezas e a presença de defeitos alteram os mecanismos de dissolução. No caso de semicondutores, o processo de dissolução é mais complexo [36]. A ação das soluções de ataque químico compõe-se de dois estágios: a oxidação do material (reagentes como  $H_2O_2$ ,  $HNO_3$  e  $CrO_3$  entre outros) e a dissolução dos óxidos (reagentes como  $HF$  e  $HCl$ ), uma vez que estes são geralmente insolúveis no meio. Um terceiro componente serve como meio para a reação ( $H_2O$ ,  $CH_3COOH$ ). Na solução segundo Secco D'Aragona, o dicromato de potássio é o oxidante e o ácido fluorídrico é o responsável pela dissolução do óxido no meio ( $H_2O$ ).

A teoria de Cabrera (seção 2.2) mostra que a energia elástica da discordância é a responsável pela criação dos núcleos de dissolução. O processo de dissolução é governado pelo parâmetro  $\xi$  definido pelas equações 2.4 e 2.5. Se  $\xi > 1$ , ocorre um processo de dissolução não estacionário, não existindo barreiras para a formação de núcleos de dissolução. Se  $\xi < 1$ , o processo de dissolução é estacionário com uma barreira de energia de nucleação  $\Delta G_D'$  definida pela equação 2.8.

Na equação 2.5,  $\xi$  é proporcional a  $b^2$ , onde  $b$  é o vetor de Burgers da discordância. No nosso caso estamos considerando tensões elásticas criadas por camadas implantadas e não por discordâncias. Mesmo assim, podemos fazer uma analogia considerando a deformação criada em ambos os casos. Para uma discordância em hélice orientada ao longo do eixo  $z$ , a única deformação não nula em um ponto situado a uma distância  $r$  em coordenadas cilíndricas será [66]:

$$\varepsilon_{\theta z} = -\frac{b}{2\pi r} \quad (6.3)$$

No nosso caso, estamos considerando regiões afastadas da fronteira implantada. Portanto, podemos aproximar o termo  $\varepsilon_{xx}$  (que é a contribuição principal) nas equações A3 para  $X \gg Z$ . Expandindo as funções arctan em séries de Taylor até primeira ordem, obtemos:

$$\frac{\varepsilon_{xx}}{\varepsilon^P} = -\frac{2}{\pi}(1 + \nu)\frac{a}{X} \quad (6.4)$$

Vemos que em ambas as equações 6.3 e 6.4, as deformações são inversamente proporcionais à distância. Deste modo, uma discordância em hélice para criar um campo de deformação equivalente ao criado pela camada implantada devendo possuir um vetor de Burgers  $B$  igual a  $4(1 + \nu)\varepsilon^P.a$ . Assumindo  $b \sim 2\text{\AA}$ ,  $\nu = 1/3$ ,  $a = 0.6\mu m$  e  $\varepsilon^P \sim 0.01$ ,  $B$  será  $\sim 160b$ .

Um vetor de Burgers de tal magnitude leva a que facilmente  $\xi > 1$  na equação 2.5 e as raízes  $r_1$  e  $r_2$  definidos pela equação 2.4 sejam imaginárias. Neste caso, não existe barreira de nucleação para a formação dos núcleos de dissolução. Note-se também que a teoria de Cabrera prevê que a taxa de dissolução ao redor de uma discordância será maior que o de uma superfície perfeita (equação 2.8), o que está em contradição com o que observamos experimentalmente. Em nosso caso, a taxa de dissolução era inversamente proporcional à tensão elástica existente na rede nas amostras "as-implanted".

Também no capítulo 2, o fato da teoria topográfica assumir que a velocidade dos degraus é apenas função da concentração local dos mesmos leva a perfis de dissolução semelhantes aos da figura 8, onde existe uma transição gradual de uma inclinação  $p_0$  na origem até 0 para grandes valores de  $x$  em uma dissolução sem impurezas. Este perfil é semelhante ao nosso perfil de dissolução da superfície não implantada (figuras 18 e 20).

O aumento na inclinação da região não implantada junto à fronteira em função do tempo de ataque químico (figuras 18 e 20) pode ser explicado pela teoria da difusão. As equações 2.12, 2.13 e 2.14 mostram que a velocidade dos degraus é proporcional a  $y_0$ . Logo, com o uso de 2.11, vemos que os degraus das regiões da superfície de dissolução com

inclinações maiores possuirão velocidades menores do que os degraus de regiões menos inclinadas. Isto leva ao aumento da inclinação da região não implantada com o aumento do tempo de ataque químico, uma vez que a inclinação da superfície diminui em função da distância da fronteira implantada.

Mas existem dois poréns: nas amostras tratadas termicamente, a inclinação da superfície é oposta à inclinação da superfície das amostras "as-implanted". Também em algumas amostras "as-implanted" reveladas por longo tempo de ataque químico (4 min), elas apresentaram descontinuidades no perfil de dissolução da superfície do lado não implantado (figura 32).

Obviamente as teorias apresentadas possuem limitações: a teoria de Cabrera não explica a formação de perfis de dissolução salientes (etch hillocks) e as teorias topográfica e da difusão não prevêem o lugar dos etch hillocks e etch pits e nem as taxas de dissolução. Também o próprio estudo sobre o ataque químico é uma área em aberto ainda.

Por último, observamos que em ambas as amostras "as-implanted" e tratadas termicamente, a dissolução do lado implantado foi homogênea. Nas amostras "as-implanted", a região superficial do lado implantado estava massivamente danificada tanto pela presença de defeitos como de precipitados de  $SiO_2$ . Ao ser atacada quimicamente, foi rapidamente dissolvida, comprovada pelo fato de que a taxa de dissolução do lado implantado foi maior do que a do lado não implantado nos primeiros 15 s de ataque químico. Nas amostras tratadas termicamente, além da estrutura cristalina estar restaurada pelo tratamento térmico, existe a camada de  $SiO_2$  que apresenta uma taxa de dissolução menor do que a do Si.

Em resumo, a existência de tensões na fronteira deve ser considerada e certamente exerce influência sobre a difusão e a geração de defeitos nesta região. Também a hipótese de que apenas a tensão elástica é responsável pelas observações experimentais citadas nesta seção não é suficiente. Outros mecanismos envolvendo as condições de implantação devem ser considerados.

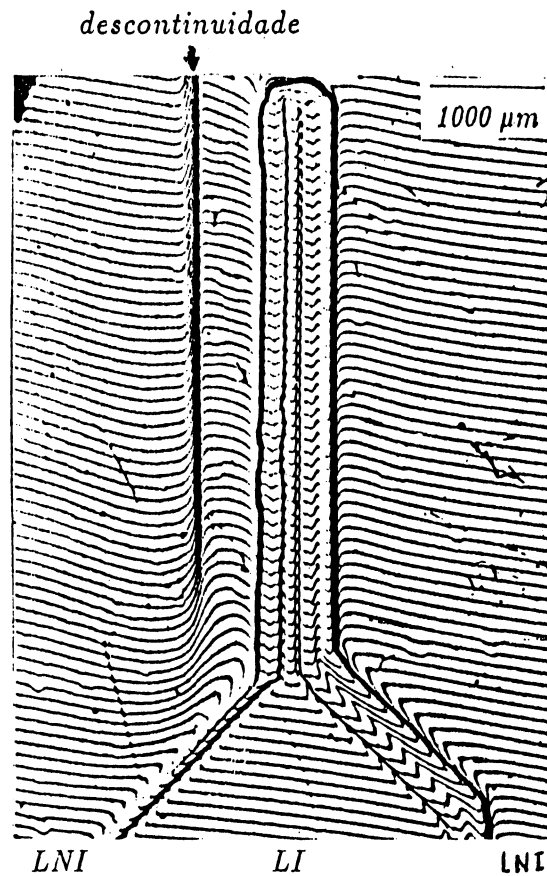


Figura 32: MOI da amostra  $1.8 \cdot 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$  - 200 keV "as-implanted" submetida à 4 min. de ataque segundo a solução Write-Jenkins mostrando a descontinuidade no perfil da região não implantada.

## CAPÍTULO VII. CONCLUSÃO

Concluimos que a microscopia ótica de interferência é uma técnica útil e simples para a caracterização de mudanças na topografia da superfície em amostras implantadas. Ela permite medir variações muito pequenas desta bem como estudar camadas transparentes. Seu uso em conjunto com técnicas de ataque químico permite também revelar com mais eficiência a microestrutura das amostras implantadas.

Fazendo um resumo de nosso trabalho, concluimos que:

- a. o padrão de cores que surge na superfície das amostras tratadas termicamente indicam variações nas espessuras das camadas de Si e/ou  $SiO_2$  ao longo da região implantada. Essas variações são causadas por gradientes térmicos existentes sobre a superfície da amostra durante a implantação .
- b. o ataque químico nas amostras "as-implanted" revelou um padrão de dissolução na fronteira que é característico para cada amostra. Com o tratamento térmico, são revelados etch pits e etch hillocks. Os etch pits são associados à existência de discordâncias e os etch hillocks a precipitados de  $SiO_2$  acompanhados de pequenas discordâncias em circuitos.
- c. apresentamos quatro causas possíveis para o surgimento do padrão de dissolução na fronteira: tensões, difusão dos íons de oxigênio, efeito do mascaramento da amostra durante a implantação e o surgimento de defeitos e precipitados de  $SiO_2$  na fronteira. Estes quatro fatores podem atuar em conjunto ou separadamente durante a implantação e o tratamento térmico.
- d. O uso de outras técnicas em conjunto com as que empregamos permitiria uma melhor caracterização destas estruturas na fronteira. Além disso, vários parâmetros devem ser alterados para um estudo mais detalhado tais como: mudanças no tamanho e forma da máscara, sua orientação em relação às direções cristalinas e variações na dose de implantação, tempo e temperatura de tratamento térmico.

## CAPÍTULO VIII. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Variações nas condições de implantação tais como dose, geometria e distância da máscara e orientações diferentes desta em relação às direções cristalinas.
2. Variações no tratamento térmico tais como temperatura e tempo.
3. Estudo por microscopia de transmissão da região de fronteira das amostras as-implanted e tratadas térmicamente.
4. Aliar outras técnicas tais como RBS e SIMS.
5. Estudar as propriedades na região de fronteira com outros materiais sintetizados por implantação iônica (por exemplo, estruturas  $Si-CoSi_2-Si$ ).

## APÊNDICE A: TENSÕES/DEFORMAÇÕES EM FRONTEIRAS IMPLANTADAS

Neste apêndice vamos apresentar um cálculo da distribuição de tensões/deformações em fronteiras implantadas de amostras SIMOX. Assumiremos que o material em estudo é isotrópico, homogêneo e contínuo.

### A.1. Modelo Baseado em Densidade de Defeitos Pontuais

A implantação iônica provoca defeitos no material alvo. Se um volume infinitesimal pudesse ser extraído da região danificada, ele dilataria com deformações  $\epsilon_{xx}^P$ ,  $\epsilon_{yy}^P$  e  $\epsilon_{zz}^P$  como consequência dos danos [62]. A desordem da rede é considerada como homogênea, isotrópica e contínua. Os defeitos introduzidos pela implantação são irreversíveis à temperatura ambiente, e por isso as deformações  $\epsilon_{ii}^P$  são chamadas deformações "plásticas". Para efeitos de simplicidade no cálculo,  $\epsilon_{xx}^P = \epsilon_{yy}^P = \epsilon_{zz}^P = \epsilon^P$ .

Militat [65], utilizando um modelo baseado nos deslocamentos produzidos por defeitos pontuais, calculou a distribuição de tensões em fronteiras implantadas. Vamos considerar a figura 33. As tensões  $\sigma_{ij}$  associadas são :

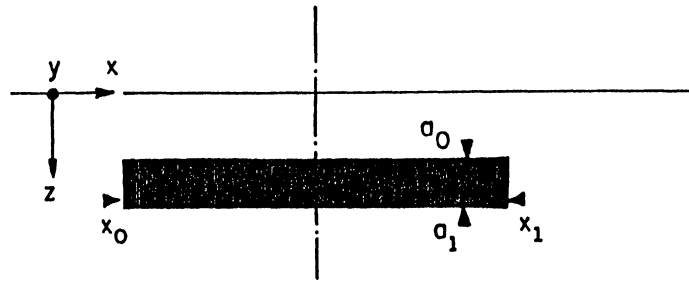


Figura 33: Limites da região implantada.

$$\begin{aligned}
 \sigma_{xx} &= \sigma_{xx}^S - \begin{cases} 2G\left(\frac{1+\nu}{1-\nu}\right)\epsilon^P & \text{dentro da camada implantada} \\ 0 & \text{fora} \end{cases} \\
 \sigma_{yy} &= \nu(\sigma_{xx}^S + \sigma_{zz}^S) - \begin{cases} 2G\left(\frac{1+\nu}{1-\nu}\right)\epsilon^P & \text{dentro da camada implantada} \\ 0 & \text{fora} \end{cases} \\
 \sigma_{zz} &= \sigma_{zz}^S \\
 \sigma_{xz} &= \sigma_{xz}^S
 \end{aligned} \tag{A.1a}$$



onde definimos:

$$\begin{aligned}
 \frac{\sigma_{xx}^S}{2G} &= \frac{\varepsilon^P}{4\pi} \left( \frac{1+\nu}{1-\nu} \right) \left\{ \left[ 2 \arctan\left(\frac{Z-\eta}{\xi}\right) - 6 \arctan\left(\frac{Z+\eta}{\xi}\right) - \frac{4\xi Z}{\xi^2 + (Z+\eta)^2} \right]_{\xi=X-X_0}^{X-X_1} \right\}_{\eta=a_0}^{a_1} \\
 \frac{\sigma_{zz}^S}{2G} &= \frac{\varepsilon^P}{4\pi} \left( \frac{1+\nu}{1-\nu} \right) \left\{ \left[ -2 \arctan\left(\frac{Z-\eta}{\xi}\right) - 2 \arctan\left(\frac{Z+\eta}{\xi}\right) + \frac{4\xi Z}{\xi^2 + (Z+\eta)^2} \right]_{\xi=X-X_0}^{X-X_1} \right\}_{\eta=a_0}^{a_1} \\
 \sigma_{yy}^S &= \nu(\sigma_{xx}^S + \sigma_{zz}^S) \\
 \frac{\sigma_{xz}^S}{2G} &= \frac{\varepsilon^P}{4\pi} \left( \frac{1+\nu}{1-\nu} \right) \left\{ \left[ \ln \frac{\xi^2 + (Z-\eta)^2}{\xi^2 + (Z+\eta)^2} - \frac{4Z(Z+\eta)}{\xi^2 + (Z+\eta)^2} \right]_{\xi=X-X_0}^{X-X_1} \right\}_{\eta=a_0}^{a_1} \quad (A.1b)
 \end{aligned}$$

e  $X_1 > X_0$ ,  $a_1 > a_0$  e  $-\frac{\pi}{2} \leq \arctan(.) \leq \frac{\pi}{2}$ .  $G$  é o módulo de cisalhamento e  $\nu$  é o módulo de Poisson do material.

As deformações  $\varepsilon_{ij}$  associadas às tensões são :

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{xx} &= \varepsilon_{xx}^S \\
 \varepsilon_{zz} &= \varepsilon_{zz}^S + \begin{cases} \left( \frac{1+\nu}{1-\nu} \right) \varepsilon^P & \text{dentro da camada implantada} \\ 0 & \text{fora} \end{cases} \\
 \varepsilon_{xz} &= \varepsilon_{xz}^S \quad (A.2a)
 \end{aligned}$$

onde as deformações  $\varepsilon_{ij}^S$  são deduzidas a partir das tensões  $\sigma_{ij}^S$  através da lei de Hooke [66]:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{xx}^S &= (1-\nu) \frac{\sigma_{xx}^S}{2G} - \nu \frac{\sigma_{zz}^S}{2G} \\
 \varepsilon_{zz}^S &= -\nu \frac{\sigma_{xx}^S}{2G} + (1-\nu) \frac{\sigma_{zz}^S}{2G} \\
 \varepsilon_{xz}^S &= \frac{\sigma_{xz}^S}{G} \quad (A.2b)
 \end{aligned}$$

## A.2. Distribuição das Deformações ao longo de

### Fronteiras Implantadas em Amostras SIMOX

Estamos interessados no cálculo das deformações ao longo da fronteira implantada de uma amostra SIMOX. Consideremos a geometria conforme a figura 34.

Os parâmetros nas equações (A.1) são  $X_0 \rightarrow -\infty$ ,  $X_1 = 0$  e  $a_0 = 0$ . Um valor aproximado para o parâmetro  $a_1$  é 0.6  $\mu\text{m}$ , correspondente à camada inferior de  $\text{SiO}_2$  originada

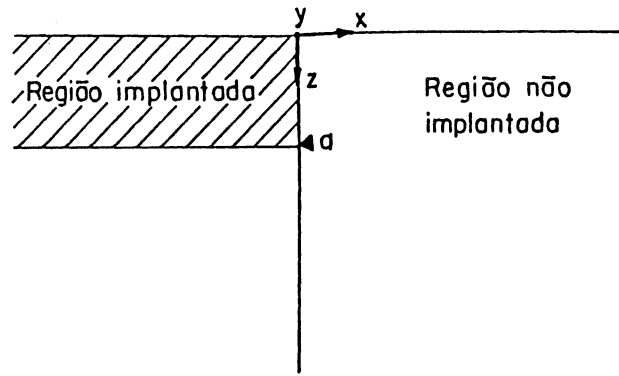


Figura 34: Esquema mostrando a região implantada em amostras SIMOX

pela implantação de  $1.8 \cdot 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ , 200 keV em Si [12]. O valor de  $a_0 = 0$  se justifica pelo fato da camada superior de Si ser danificada, assim como também a camada de  $\text{SiO}_2$  é uma fonte de tensão. O valor de  $\varepsilon^P$  corresponderá assim a uma deformação plástica média e constante ao longo de toda a região implantada.

As deformações serão dadas pelas equações (A.1) e (A.2):

$$\begin{aligned}\varepsilon_{xx} &= \varepsilon_{xx}^S \\ \varepsilon_{zz} &= \varepsilon_{zz}^S + \begin{cases} \left(\frac{1+\nu}{1-\nu}\right)\varepsilon^P & \text{dentro da camada implantada} \\ 0 & \text{fora} \end{cases} \\ \varepsilon_{xz} &= \varepsilon_{xz}^S\end{aligned}\tag{A.3a}$$

onde

$$\begin{aligned}\frac{\varepsilon_{xx}^S}{\varepsilon^P} &= \frac{1}{4\pi} \left(\frac{1+\nu}{1-\nu}\right) \left\{ 2 \arctan\left(\frac{Z-a}{X}\right) - (6-8\nu) \arctan\left(\frac{Z+a}{X}\right) + (4-8\nu) \arctan\left(\frac{Z}{X}\right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{4XZ}{X^2+Z^2} - \frac{4XZ}{X^2+(Z+a)^2} \right\} \\ \frac{\varepsilon_{zz}^S}{\varepsilon^P} &= \frac{1}{4\pi} \left(\frac{1+\nu}{1-\nu}\right) \left\{ -2 \arctan\left(\frac{Z-a}{X}\right) + (8\nu-2) \arctan\left(\frac{Z+a}{X}\right) + (4-8\nu) \arctan\left(\frac{Z}{X}\right) \right. \\ &\quad \left. - \frac{4XZ}{X^2+Z^2} + \frac{4XZ}{X^2+(Z+a)^2} \right\} \\ \frac{\varepsilon_{xz}^S}{\varepsilon^P} &= \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1+\nu}{1-\nu}\right) \left\{ \ln\left(\frac{X^2+(Z-a)^2}{X^2+(Z+a)^2}\right) + \frac{4Z^2}{X^2+Z^2} - \frac{4Z(Z+a)}{X^2+(Z+a)^2} \right\}\end{aligned}\tag{A.3b}$$

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ohl, R.S., "Properties of Ionic Bombarded Silicon", Bell Sys. Tech. J. 31 (1952) 104.
2. Izumi, K.; Doken, M.; Ariyoshi, H., Electronics Letters 14 (1978) 593.
3. Lehmann, C., "Defects in Crystalline Solids" in "Interaction of Radiation with Solids and Elementary Defect Production", vol. 10, North Holland (1977)
4. Souza, J.P., "Implantação Iônica", Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
5. Colligan, J.S., Vacuum 36 (1986) 413.
6. Van Ommen, A.H., Nato HSI Workshop, Boca Raton (USA), 1989.
7. Hemment, P.L.F., Mat. Res. Soc. Symp., Proc. 53 (1986) 207.
8. Reeson, K.J., Nucl. Instr. Meth. B19/20 (1987) 269.
9. Programa TRIM em Ziegler, J.F.; Biersack, J.P.; Littmark, U., " The Stopping and Range of Ions in Solids", Pergamon Press, New York, 1985
10. Kamgar, A.; Hellenius, S.J., Cong, H-I., Eild, R.L., Lindenberger, W.S., Celler, G.K., Trimble.L.E., IEEE 89 (1989) 829.
11. Davis, G., IEEE SOS/SOI Technology Workshop, Parks City (USA), 1985.
12. Hemment, P.L.F., Reeson, K.J., Kilner, J.A., Chater, R.J., Marsh, C., Booker, G.R., Davis, J.R., Celler, G.K., Nucl. Instr. Meth. B21 (1987) 129.
13. Van Ommen, A.A., Kock, B.H., Vieggers, M.P.A., Appl. Phys. Lett. 49 (1986) 628.
14. Marsh, C.D., Booker, G.R., Reeson, K.J., Hemment, P.L.F., Davis, J., Celler, G.K., European SOI Workshop, Meylan (França), 1988.
15. Sjoreen, T.P., Holland, O.W., Fathy, D., More, K., Davis, R.F., Nucl. Instr. Meth. B10/11 (1985) 574.
16. Golanski, A., Perio, A., Grob, J.J., Stuck, R., Marlet, S., Chavelier, E., Appl. Phys. Lett. 49 (1986) 1423.
17. Stoemenos, J., Margail, J., Dupuy, M., Jaussaud, C., Physica Scripta 35 (1987) 42.

18. Tuppen, C.G., Taylor, M.R., Hemment, P.L.F., Arrowsmith, R.P., Appl. Phys. Lett. 45 (1984) 57.
19. Jaussaud, C., Stoemenos, J., Margail, J., Papon, A.M., Bruel, M., Simox Workshop - Science and Technology, Surrey (UK), 1988.
20. van Ommen, A.H., Mat. Res. Soc. Proc. 107 (1987) 43.
21. Harbeke, G., Steigmeier, E.I., Hemment, P.L.F., Reeson, K.J., Semicond. Sci. Technol. 2 (1987) 687.
22. Wilson, I.H., "Ion Beam Modification of Insulator", ed. by Mazzoldi e G. Arnold, Elsevier, Holanda (1987) p. 248.
23. Hu, S.M., Mat. Res. Soc., Proc. 59 (1985) 249.
24. Brebec, G., Seguin, R., Bevenot, J., Martin, C., Acta Metal. 28 (1980) 327.
25. Chater, R.J., Kilner, A.J., Hemment, P.L.F., Reeson, K.J., Davis, J.R., Nucl. Instr. Meth. B19/20 (1986) 290.
26. Watkins, G.D., Instr. Conf. Ser. 23 (1975) 1.
27. Steigmeier, E.F., Harbeke, G., Reeson, K.J., Hemment, P.L.F., Robinson, A.K., Nucl. Instr. Meth. B37/38 (1989) 304.
28. Olego, D.J., Baumgart, H., Celler, G.K., Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 483.
29. Stoemenos, J., Margail, J., Thin Solid Films 135 (1986) 115.
30. Vanhellemont, J., Claeys, C., J. Appl. Phys. 62 (1987) 3960.
31. De Veimann, A., Vanhellemont, J., Yallup, K., van Landuyt, J., Maes, H.E., SIMOX Workshop - Science and Technology, Surrey (UK), 1988.
32. Tan ,T.Y., Gosele, U. Appl. Phys. A37 (1988) 1.
33. Hemment. P.L.F., Maydel-Ondrusz, E.A., Castle, J.E., Paynter, R., Wilson, M.C., Booker, R.G., Kilner, J.A., Arrowsmith, R.P., Thin Solid Film 128 (1985).
34. Stoemenos, J., Jassaud, J., Bruel, M., Margail, J., J. of Crystal Growth 73 (1985) 546.
35. Marsh, C.D., Booker, G.R., Reeson, K., Hemment, P.L.F., Alderman, J., Cellar, G., Proc. XIth Int. Cong. on Electron Microsc., Kyoto (Japan), 1986, p. 1505.
36. Sangwall, K., "Etching of Crystals", Cap. III e IV, North-Holland, 1987.
37. Cabrera, N., J. Chim. Phys. 53 (1956) 675.

38. Cabrera, N., Levine, M.M., Philo. Mag. 1 (1956) 450.
39. Sangwall, K., J. Mat. Science 17 (1982) 2227.
40. Frank, F.C., "Growth and Perfections of Crystals" eds R.H. Doremus, B.W. Roberts e D. Turnbull, Wiley, New York (1958) p. 411.
41. Cabrera, N., Proc. 4th Int. Symp., North-Holland, 1960, p. 345.
42. Burton, W.K., Cabrera, N., Frank, F.C., Philos. Trans. Roy. Soc. 243A (1951) 299.
43. Hirth, J.P., Pound, G.M., J. Chem. Phys. 26 (1957) 1216.
44. Ives, M.B., Hirth, J.P., J. Chem. Phys. 33 (1960) 517.
45. Sangwall, K., J. Mater. Sci. 15 (1980) 237.
46. Born, M., Wolf, E., "Principles of Optics", Pergamon, Oxford (1980), p. 323-327 e 351-358.
47. Tolansky, S., "Multiple Beam Interferometry of Surfaces and Films", Dover Publication, New York (1948), p. 10-11.
48. Richardson, J.H., "Optical Microscope for the Material Science", Dekker Inc., New York, 1971.
49. Secco D'Aragona, F., J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 948.
50. Jenkins, M.W., J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 757.
51. Clemens, P.P., Electrochem. Soc. Ext. Abstr. 73-2 (1973) 407.
52. Hummelgen, I.A., tese de mestrado, USP-São Carlos, 1987.
53. Csepregi, L., Kennedy, E.F., Lau, S.S., Taylor, J.W., Sigmon, T.W., Appl. Phys. Lett. 29 (1976) 645.
54. Seidel, T.E., Pasteur, G.A., Tsai, J.C.C., Appl. Phys. Lett. 29 (1976) 648.
55. Beanland, P.G., Radiation Effects 33 (1970) 219.
56. Bunker, S.N., Sioshansi, P., Sanfacon, M.M., Tobin, P., Appl. Phys. Lett. 50 (1987) 1900.
57. Giles, L.F., "Estudo das variações topográficas de volume junto à superfície de Si implantado com altas doses de oxigênio", tese de mestrado, UFPr, 1990.
58. Hemment, P.L.F., comunicação pessoal, 1988.

59. Eisenstadt, M.M., "Introduction to Mechanical Properties of Materials", Macmillan Publishing, New York (1980) p. 317-319.
60. Newmann, R.C., Binns, M.J., Brown, W.P., Livingston, F.M., Messoloras, S., Stewart, R.J., Wilke, J.G., Physica 116B (1983) 264.
61. Kishino, S., Kanamori, M., Yoshihiro, N., Tajima, M., Iizuka, T., J. Appl. Phys. 50 (1979) 8240.
62. Hu, S.M., J. Appl. Phys. 52 (1981) 3974.
63. Hu, S.M., J. Vac. Sci. Technol. 14 (1977) 17.
64. Vanhellemont, J., Claeys, C., van Landeryt, J., 5th Oxford Conference on Microscopy of Semiconducting Materials, Oxford (UK), 1987.
65. Miltat, J., Philosophical Magazine A 55 (1987) 543.
66. Weertman, J., Weertman, J., "Elementary Dislocation Theory", Macmillan, New York (1966) p.34.